Münster i/W. 1934. Nº 56

Phil. Diss.

Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Kunstharzdarstellung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Vorgelegt von

Fritz Tübben

aus Duisburg

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i. W.

1933

Referent: Professor Dr. H. P. Kaufmann

Dekan: Professor Dr. W. Eitel

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Dezember 1933.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsangabe

I. Teil. Vergleichende Untersuchungen über die chemischen Vorgänge bei der Darstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten 1

II. Teil. Kontrolle der Kunstharzdarstellung auf refraktometrischem Wege 26

III. Teil. Veränderung des Entwässerungsgrades, der Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe und Anwendung verschiedener Säuren zur Neutralisation 37

IV. Teil. Versuche zur kontinuierlichen Darstellung von Kunstharzen 51

V. Teil. Ersatz von Formaldehyd und Phenol bei der Kunstharzbereitung durch strukturähnliche Stoffe 55

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547410_0127

I. Teil.

Vergleichende Untersuchungen über die chemischen Vorgänge bei der Darstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten.

Unter den Kunststoffen des täglichen Bedarfs spielen heute die Erzeugnisse, deren Grundkörper harzartiger Natur sind, eine bedeutsame Rolle. Vor allem der ständig wachsende Bedarf der elektrotechnischen Industrie und der Funktechnik, aber auch die Nachfrage der chemischen Industrie nach säurebeständigen Materialien, ließ die Industrie der Kunststoffe in den Jahren nach dem Kriege einen ungeahnten Aufschwung nehmen. Auch die praktische Pharmazie bringt den Kunstharzen in jüngster Zeit ein lebhaftes Interesse entgegen. Als natürliche Folge dieser Entwicklung gewann auch die Frage nach der Zusammensetzung und den Darstellungsmöglichkeiten harzartiger Stoffe eine erhöhte Bedeutung und wurde Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Veröffentlichungen. Ein näheres Eingehen auf die Literatur über diesen Gegenstand verbietet die Vielheit der vor allem in Patentschriften niedergelegten Veröffentlichungen. Es sei in diesem Zusammenhang nur auf die Zusammenstellung in Scheiber-Sändig, Die künstlichen Harze[1]) hingewiesen. Man unterscheidet nach letztgenannten Autoren in praxi die nachfolgenden drei Hauptgruppen der technisch wichtigsten Kunstharze:

1. Kumaronharze,
2. Phenol-Aldehydharze,
3. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Den breitesten Raum nimmt die zweite Klasse ein, die Klasse der Kondensationsprodukte aus den verschiedenen Phenolen mit Formaldehyd und anderen Aldehyden. Hier finden wir auch die sogenannten Edelharze, Kondensationsprodukte aus reinem Phenol und reinem Formaldehyd, die ihrer hervorragenden Eigenschaften wegen ohne Füllstoffe für innenarchitektonische Zwecke, zu Drechsler-

[1]) J. Scheiber und K. Sändig, die künstlichen Harze. Wissenschaftl. Verlagsanstalt, Stuttgart 1929.

waren und in der Schmuckindustrie eine ausgedehnte Verwendung finden. Es handelt sich hierbei um Kondensationsprodukte, die im Fertigzustande ein weiß getrübtes bis klar durchsichtiges Aussehen zeigen und demzufolge bei geeigneten Farbzusätzen besonders klare und leuchtende Farbtöne aufweisen. Da über die Darstellung derartiger Produkte vorwiegend in Patentschriften berichtet wird, aus denen der eigentliche Reaktionsmechanismus nur unvollständig hervorgeht, sollen die nachstehenden Untersuchungen einen Beitrag zur Erforschung dieser Gruppe von Kunststoffen erbringen, und zwar an Hand zweier sehr ähnlicher Verfahren, die in den englischen Patenten 191 417 und 267 901 niedergelegt sind. Deren Vergleich ist auch in patentrechtlicher Beziehung nicht ohne Interesse.

Zunächst sollen die beiden Verfahren kurz beschrieben werden.

E. P. 191 417.

Das E. P. 191 417 „Process of the Manufacture of Resinous Products of Condensation from Phenol and Formaldehyde", im August 1921 angemeldet und im Januar 1923 erteilt, ändert die im Prinzip bekannte Kondensation von Phenol und Formaldehyd zu harzartigen Produkten in besonderer Weise ab. Bereits in einer früheren Patentschrift (E. P. 159 494) werden Phenol-Formaldehyd-Harze in der Weise dargestellt, daß die Kondensation zunächst in saurer Lösung verläuft, worauf von neuem Phenol und Formaldehyd und ein basisches Kondensationsmittel zugesetzt werden. Es soll dadurch erreicht werden, daß das bei Gegenwart der Säure entstandene Harz den weiteren Kondensationsvorgang in alkalischer Lösung mäßigend und regulierend beeinflußt. Die so erhaltenen flüssigen Harze werden darauf in üblicher Weise in der Wärme gehärtet. In dem E. P. 191 417 ist diese Arbeitsweise dadurch verbessert worden, daß ein die Elastizität der Masse erhöhender Stoff zugesetzt wird, z. B. Amylalkohol und Glycerin, Amylalkohol und Kampferöl oder die drei genannten Stoffe gleichzeitig. Diese „Weichmachungsmittel" werden dem bei der alkalischen Kondensation resultierenden Stoff einverleibt und zwar, nachdem dieser zuvor anfangs mit angesäuertem, später mit reinem Wasser erschöpfend gewaschen worden ist. Das Gemenge von flüssigem Harz und Weichmachungsmittel wird bis zum Siedepunkt erhitzt. Die weitere Verarbeitung und Härtung richtet sich nach dem gewünschten Aussehen des Endproduktes. Wenn weißgetrübte Harze gewünscht werden, wird dem flüssigem Harz kurz vor dem letzten Erhitzen und vor dem Ausgießen der Masse in Formen Eisessig bis zu 3 % des Gewichts des angewandten Phenols zugesetzt. Weiterhin können Füllmaterialien und Farbstoffe vor dem Ausgießen in Formen zugesetzt werden. Die darauf folgende Härtung spielt sich bei etwa 90—100° C in 8—36 Stunden ab.

Besonderes Interesse für die vorliegende Arbeit hat das Ausführungsbeispiel Nr. 1. Hier werden

0,2 kg Phenol
0,2 kg Formaldehyd (30%ig)
5 g Salzsäure (spez. Gew. 1,15)
bezw. 5 g Oxalsäure

zusammen erhitzt, bis Bildung eines Harzes stattgefunden hat. Dann wird ein Gemisch, bestehend aus

0,8 kg Phenol
2,8 kg Formaldehyd (30%ig)
0,1 kg Soda (bezw. die äquivalente Menge Kalilauge von 40° Bé)

zugesetzt und die gesamte Masse erneut bis zur Harzbildung gekocht. Nun läßt man während einiger Stunden das Wasser absetzen, zieht es darauf ab und wäscht die Masse sorgfältig, erst mit angesäuertem Wasser, dann mit reinem Wasser. Nach dem Zusatz von 25 g Amylalkohol und 15 g Kampferöl oder 10 g Glycerin kocht man erneut bis zum Sieden. Soll das Härtungsprodukt durchscheinend (transparent) sein, so wird das noch gießfähige Harzgemisch bis zur vollständigen Austreibung des Wassers eingedampft und hierauf in Formen gefüllt. Soll aber ein weißgetrübtes Harz erzielt werden, so setzt man vor dem letzten Eindampfen etwa 3 % des Gewichts des angewandten Phenols Eisessig hinzu. Schließlich erfolgt bei 90 bis 100° C die Härtung des Harzes.

E. P. 267 901.

Das E. P. 267 901, im Juli 1928 erteilt, hat gleichfalls die bekannte Reaktion zwischen Formaldehyd und Phenol, bezw. phenolartigen Körpern als Grundlage. In der Einleitung wird auseinandergesetzt, daß nach bisherigen Verfahren homogene Zustandsformen entstehen, die keine nachweisbaren kapillaren Hohlräume enthalten und zwar sowohl bei der Kondensation mit kleinen Mengen basischer Kondensationsmittel als auch bei der Anwendung größerer Mengen Alkali, mit oder ohne schichtenweise Trennung des Harzes von der wässrigen Phase. Demgegenüber sollen die nach dem E. P. 267 901 erhaltenen Reaktionsprodukte nachweisbare Hohlräume aufweisen und infolgedessen den Vorzug leichterer mechanischer Bearbeitbarkeit besitzen. Für die Erreichung dieses Zieles soll ein Verhältnis von Phenol zu Formaldehyd von 1:2½ Mol zu den notwendigen Voraussetzungen gehören. In die Patentbeschreibung ist eine kolloidchemische Betrachtung der Vorgänge der Kondensation und der nachfolgenden Härtung des entstehenden flüssigen Harzes eingefügt. Durch die in kolloidchemischem Sinne als „Kondensationsmethode" bezeichnete Arbeitsweise soll die „kolloidale Lösung eines

hydrophilen Kondensationsproduktes" erhalten werden. Das entstehende klare „Sol" scheidet beim Abkühlen keinerlei Harz aus, erstarrt vielmehr im Laufe des langsamen Fortschreitens der „Kondensation" zu einer das Wasser einschließenden Gallerte. Nach der nun folgenden Härtung soll ein trocknes und hartes „Gel" entstehen, dessen Hohlräume Wasserpartikel von kolloidem Ausmaß enthalten. Die Wasserteilchen besitzen einen Durchmesser von 0,1 bis 1 μ. Wasserhaltige Harze sollen, wie die Patentbeschreibung betont, bereits durch Behandlung fertiger Harze mit Wasser hergestellt worden sein. Wenn man z. B. aus 1 Mol Phenol und 1 Mol Formaldehyd mit basischen Kondensationsmitteln ein Harz herstellt und dieses im Vakuum eindickt, so soll sich ein Wasserzusatz von etwa 10 % im Harz auflösen. Nach der Härtung jedoch scheiden sich Wassertropfen mit einem Durchmesser von etwa 100 μ ab. Ein solches Harz ist außerdem lichtempfindlich.

Letztgenannte Frage spielt auch bei dem Verfahren gemäß E. P. 267 901 eine Rolle. Es wird nämlich betont, daß eine weitere Bedingung zu erfüllen ist, um lichtbeständige Produkte zu gewinnen, nämlich die Durchführung des Härteprozesses unter schwachsauren Bedingungen.

Das Verhältnis von 1 Mol Phenol zu 2½ Mol Formaldehyd braucht nicht von vornherein vorhanden zu sein, es kann vielmehr eine Vorkondensation in schwachsaurem oder schwachbasischem Ansatz vorgenommen werden, worauf mit überschüssigem Formaldehyd mit dem notwendigen Alkali die eigentliche Kondensation erfolgt. Für diese ist es nach den Angaben des vorliegenden Patents unwesentlich, welcher Art das im Einzelfalle benutzte Kondensationsmittel ist, wenn nur der stark alkalische Zustand vor der Neutralisation und dem Eindicken eingeschaltet ist.

Als bester Verfahrensweg wird folgender genannt:

Zunächst wird in saurer Lösung durch Reaktion von 2 Mol Phenol mit 1 Mol Formaldehyd ein schellackartiges Harz hergestellt, sodann bei stark alkalischer Reaktion die Kondensation mit 4 Mol Formaldehyd fortgeführt, die Masse neutralisiert, bis zur Gelatinierung eingedickt und schließlich bei schwach saurer Reaktion gehärtet. In diesem Falle haben die Wasserpartikel einen Durchmesser von 0,3—0,5 μ.

Besonders zweckmäßig ist die Neutralisation der Masse nach beendeter Kondensation mit Säuren, deren Salze unter Einwirkung von warmem Wasser freie Säuren abspalten, z. B. gechlorte Fettsäuren (Chloressigsäure usw.).

Die Patentschrift enthält die Schilderung von drei Beispielen, von denen das Beispiel Nr. 1 geschildert werden soll:

200 Gwt. käufl. Karbolsäure
600 Gwt. käufl. Formaldehyd (30%ig)
5 Gwt. 2n Salzsäure

werden bis zur Abscheidung des unlöslichen Kondensationsproduktes erwärmt. Nun setzt man

80 Gwt. 2n Natronlauge

hinzu, wodurch nochmals eine stark exotherme Reaktion eintritt. Hierauf wird nach Zusatz von

75 Gwt. 2n Monochloressigsäure

im Vakuum destilliert bis das Produkt klar wird. Das erhaltene Harz wird anfangs bei 60—65° C, später bei 75—80° C gehärtet. Die beiden anderen Beispiele nehmen die Vorkondensation mit verdünnter Lauge vor, bezw. verzichten ganz auf eine solche.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Beide Verfahren erstreben die Erzielung weiß getrübter oder durchscheinender, hellfarbiger, härtbarer Harze, die sich durch gute chemische Eigenschaften und leichte Bearbeitbarkeit auszeichnen. Als wichtigste Aufgabe erscheint zunächst die experimentelle Nachprüfung der Verfahrenswege unter weitgehender Variation der Grundfaktoren der einzelnen Verfahren, um auf Grund der experimentellen Befunde einen möglichst umfassenden Einblick in die verwickelten Vorgänge des Harzbildungsprozesses zu erhalten und damit die Möglichkeit zu haben, das Aussehen und die Eigenschaften der Endprodukte durch Modifizierung der Arbeitsbedingungen willkürlich zu variieren.

Außerdem ist zu untersuchen, ob die äußerlich gleich scheinenden Produkte auch in ihrem Feinbau und in ihren mechanischen und chemischen Eigenschaften gleichwertig und identisch sind.

Vergleich der beiden Verfahren

1. Die chemischen Grundlagen.

Während die zuerst behandelte Patentschrift (E. P. 191 417) lediglich eine Arbeitsvorschrift für die Gewinnung weiß getrübter, bezw. durchscheinender Harze darstellt, versucht die zuletzt behandelte Schrift (E. P. 267 901) eine weitgehende Deutung kolloidchemischer Art der einzelnen Arbeitsphasen, für die jedoch eine experimentelle Unterlage nicht gegeben ist. Eine besondere Rolle spielt dabei die Verteilung des Wassers im Endprodukt. Bei unvoreingenommener Betrachtung würde man sich unter Verzicht auf kolloidchemische Deutung folgendes Bild machen: Wird die Entwässerung des neutralisierten Harzes so weit getrieben, daß das Endprodukt

kein Wasser mehr enthält, und daß im Verlauf des dazu nötigen Erhitzens durch Kondensation Wasser nicht mehr gebildet wird, so muß nach dem Härtungsprozeß (der als Polymerisation zu deuten ist) ein durchsichtiges Harz resultieren. Diese Auffassung steht in Übereinstimmung mit dem E. P. 191 417, in dem von einer „vollständigen Austreibung des Wassers" zur Erzielung durchscheinender Härtungsprodukte die Rede ist. Wenn jedoch die Entwässerung nicht zu Ende getrieben wird oder durch nachträgliche Kondensation noch Wasser entstehen kann, so besteht die Möglichkeit, daß bei der Härtung Wasser in mehr oder weniger feiner Verteilung im Endprodukt auftritt. Nehmen wir letztgenannten Fall an, also nicht restlose Austreibung des Wassers, so ist der Vorgang der: Das flüssige Harz besitzt ein besseres Lösungsvermögen für Wasser als das hochmolekulare, feste Produkt, welch letzteres also beim Härtungsprozeß das Wasser abstößt. Löslichkeit des Wassers im flüssigen Harz bezw. Entwässerung vor der Härtung und fortschreitende Kondensation bezw. Polymerisation während der Austreibung des Wassers und während des Härtungsvorganges stehen also in innigem Zusammenhang. In der Konsequenz dieser Betrachtung mußte es möglich sein, sämtliche Dispersitätsgrade von größter Teilchengröße des Wassers bis zu einer Teilchengröße unterhalb der Wellenlänge des Lichtes durch geeignete Abstufung der Entwässerung und des Grades der Kondensation beliebig zu realisieren. Mit dieser Aufgabe befaßt sich der später beschriebene experimentelle Teil besonders eingehend.

Zu den chemischen Grundlagen des Verfahrens gehört in erweitertem Sinne die Auswahl der zum Ansäuern benutzten Stoffe. Das Ansäuern an sich ist bereits bekannt. So werden im D. R. P. 340 990 für diese Zwecke als besonders geeignet Säuren niedriger Dissoziationskonstante, z. B. Zitronensäure, erwähnt. Im D. R. P. 351 104 wird Benzoesäure oder Salizylsäure, im D. R. P. 423 032 Milchsäure, im franz. Patent 373 150 Essigsäure oder Milchsäure benutzt. Das Verfahren des E. P. 267 901 legt besonderen Wert auf die Verwendung von Halogenfettsäuren, die durch gleichzeitige Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren, zur Neutralisation der Masse besonders geeignet sein sollen.

2. Ausgangsmaterial und Mengenverhältnisse.

In dem E. P. 267 901 wird angegeben, daß die Anwendung von 1 Mol Phenol und 2½ Mol Formaldehyd bisher nicht üblich gewesen sei, insofern als man bisher weniger Formaldehyd in die Reaktion eingeführt hätte. Diese Annahme ist irrtümlich, wie aus dem Beispiel 1 des E. P. 191 417 leicht zu ersehen ist. Dort werden insgesamt

1 kg Phenol mit insgesamt
3 kg Formaldehyd (30%ig)

zur Umsetzung gebracht. Die Mengen stimmen genau überein mit allen Beispielen des E. P. 267 901, in denen

200 Gwt. Phenol mit
600 Gwt. Formaldehyd (30%ig)

umgesetzt werden. Diese Mengenverhältnisse entsprechen ungefähr 1 Mol Phenol zu 2,5 Mol Formaldehyd (siehe die später gebrachte genaue Berechnung).

Ein zweiter, im E. P. 267 901 besonders betonter Punkt ist die Anwendung von reichlich Alkali zur Erzeugung der Phase einer stark alkalischen Kondensation. Bei näherer Untersuchung erkennt man aber, daß auch hier gegenüber dem E. P. 191 417 eine Neuerung nicht vorliegt. Rechnet man die Angaben des E. P. 267 901 in Äquivalenten Alkali aus, bezogen auf 1 Mol Phenol, so ergeben sich 0,06—0,07 Äquivalente Alkali in Form von Natronlauge. In gleicher Weise berechnet, erhält man bei dem zum Vergleich stehenden Patent 0,062 Äquivalente Alkali.

Die überraschende Übereinstimmung zwischen dem E. P. 267 901 und dem E. P. 191 417 in bezug auf die Mengenverhältnisse der angewandten Stoffe geht aus der nachfolgenden genauen Rechnung hervor. Zwecks einheitlicher Bezeichnungsweise und besserer Übersicht sind sämtliche Angaben auf Mol-Verhältnisse umgerechnet und schließlich auf 1 Mol bezogen. Die jeweiligen Einzelphasen des Arbeitsprozesses sind in der nachstehenden tabellarischen Übersicht durch vorgesetzte Klammern zusammengefaßt und laufend mit A, B, C usw. bezeichnet.

E. P. 191 417, Beispiel 1.

	angewandte Mengen	in g	in Mol	Mol auf 1 Mol Phenol
A	Phenol	200	2,12	0,2
	Formaldehyd (30%ig)	200	2,0	0,3
	Salzsäure (spez. Gew. 1.15)	5	0,041	0,0039
B	Phenol	800	8,51	0,8
	Formaldehyd (30%ig)	2800	28,0	2,62
	Soda (bezw. äquival Mengen Kalilauge)	100	0,70	0,066
C	Eisessig	30	0,5	0,047

Im ganzen berechnen sich 10,63 Mol Phenol auf 30 Mol Formaldehyd oder 1 Mol Phenol auf 2,82 Mol Formaldehyd.

In der alkalischen Kondensationsphase B sind vorhanden 0,066 — 0,0039 = 0,062 Äquivalente Alkali als Soda oder Kalilauge. Bei der Härtung sind zugegen 0,047 Mol Essigsäure.

E. P. 267 901, Beispiel 1.

	angewandte Mengen	in g	in Mol	Mol auf 1 Mol Phenol
A	Phenol	200	2,12	1,0
	Formaldehyd (30%ig)	600	6,0	2,8
	2n-Salzsäure	5	0,01	0,0046
B	2n-Natronlauge	80	0,16	0,071
C	2n-Monochloressigsäure	75	0,15	0.076

In der Phase B sind vorhanden etwa 0,065 Äquivalente Alkali, am Schluß etwa 0,066 Mol Glykolsäure.

E. P. 267 901, Beispiel 2.

	angewandte Mengen	in g	in Mol	Mol auf 1 Mol Phenol
A	Phenol	200	2,12	1,0
	Formaldehyd (30%ig)	200	2,0	0,94
	Natronlauge (fest)	0,64	0,016	0,0076
B	2n-Monochloressigsäure	8,0	0,016	0,0076
	Formaldehyd (30%ig)	400	4 0	1,89
	2n-Salzsäure	5	0,01	0,0047
C	2n-Natronlauge	80	0,16	0,076
D	2n-Monochloressigsäure	75	0,15	0,071

In der Phase C sind vorhanden 0,071 Mol Natronlauge, wenn die Monochloressigsäure als einbasische Säure wirkt; da sich jedoch im Laufe des Siedens Natriumchlorid abspaltet und sich Glykolsäure bildet, ist die tatsächliche wirksame Menge Alkali 0,063 Mol, die bei Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der Lauge noch um 8 % vermindert werden muß, sodaß bei der alkalischen Kondensation eine endgültige Alkalimenge von etwa 0,058 Mol verbleibt.

E. P. 267 901, Beispiel 3.

	angewandte Mengen	in g	in Mol	Mol auf 1 Mol Phenol
A	Phenol	200	2,12	1,0
	Formaldehyd (30%ig)	600	6,0	2,8
	2n—Natronlauge	80	0,16	0,076
B	2n-Monochloressigsäure	80	0,16	0,076

In der für die Kondensation von 1 Mol Phenol mit 2,5 Mol Formaldehyd wichtigen Phase A ist auf 1 Mol Phenol fast die gleiche Menge Alkali vorhanden wie in den Beispielen 1 und 2 des E. P. 267 901, bei Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes etwa 0,07 Mol.

Nach dieser vergleichenden Betrachtung bestehen hinsichtlich der Art und Menge der Ausgangsmaterialien zwischen den beiden zum Vergleich stehenden Verfahren keine wesentlichen Unterschiede. Das genaue Literaturstudium zeigt aber, daß schon das D. R. P. 300 567 der Badischen Anilin- und Sodafabriken vom 20. IX. 17 die gleichen Mengenverhältnisse benutzt. Zur Herstellung eines Phenoldialkohols bringt das Verfahren 94 kg Phenol, 50 kg Natriumhydroxyd und 180 kg 40%igen Formaldehyd zur Reaktion. 180 kg 40%igen Formaldehyd entsprechen 72 kg wasserfreiem Formaldehyd. In dem Beispiel würden also 1 Mol Phenol (Mol-Gew. 94) mit 2,4 Mol Formaldehyd (Mol-Gew. 30) mit starkem Alkali als Beschleuniger zu Phenoldialkohol kondensiert. Daß die Differenz zwischen 2,5 Mol Formaldehyd des E. P. 267 901 und 2,4 Mol Formaldehyd des D. R. P. 300 567 irgendwelche Bedeutung hat, kann mit gutem Grunde nicht behauptet werden. Es ist in dem D. R. P. 300 567 auch schon vorbeschrieben, daß der so erhaltene Phenoldialkohol unter Wasserabspaltung verharzt und durch Mineralsäuren sofort wasserunlösliche, harzartige Kondensationsprodukte bildet (Seite 2, Zeile 41 ff.).

Ein für den vorliegenden Fall unwichtiger Unterschied zwischen dem E. P. 267 901 und dem E. P. 191 417 könnte darin erblickt werden, daß nach diesem das Harz von der wässrigen Phase getrennt wird, während nach jenem das überschüssige Wasser durch Vakuumverdampfung entfernt wird. Wie später gezeigt werden wird, ist aber dies letztere, in der Kunstharzindustrie viel verwendete Entwässerungsverfahren, für die Zusammensetzung des Endproduktes nicht von Bedeutung.

3. Experimentelle Prüfung.

Der Kernpunkt der Untersuchungen lag in der Frage, ob auch mit Hilfe des E. P. 191 417 Produkte zu erhalten sind, in denen sich kapillare Hohlräume in dem Ausmaß von 0,1—1 μ befinden. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob man nach diesem Verfahren eine Abstufung der Wassertröpfchen in beliebiger und gewünschter Weise durchführen kann.

Die Bestimmung der Teilchengröße der gehärteten Produkte wurde durch Ausmessen von Dünnschnitten und Dünnschliffen vorgenommen. Zur Ausmessung kam ein Zeißmikroskop bei verschiedener jeweils genau bestimmter Vergrößerung zur Verwendung, das mit Okularmikrometer versehen war. Die Eichung des Okularmikrometers erfolgte durch Vergleich mit einem in 0,01 mm geteiltem Ob-

jektmikrometer. Bei der im kolloidem Gebiet liegenden Größenordnung der kapillaren Hohlräume wurde außerdem mit Dunkelfeldbeleuchtung bei 800facher Vergrößerung gearbeitet.

A) Phenol-Formaldehyd-Kondensationspropukte gemäß E. P. 267901

In einem 2-Liter-Glaskolben mit Rückflußkühler wurden

200 g Phenol, krist. rein (D. A. B. 6) F = 39—40° C

600 g Formaldehyd (30%ig)

5 g 2n-Salzsäure

erhitzt. Sobald eine exotherme Reaktion einsetzte, wurde die Masse bei kleiner Flamme im Sieden erhalten, bis Harzabscheidung eintrat. Nunmehr wurden

80 g 2n-Natronlauge

zugefügt, worauf abermals eine stark exotherme Reaktion eintrat. Sobald diese Reaktion nachließ, — die Masse wurde schlierig, eine entnommene Probe blieb bei Zimmertemperatur klar, schied jedoch beim Abkühlen auf —5° C Harz ab — wurde mit 75 g 2n-Monochloressigsäure neutralisiert, wobei sich die Masse durch Harzabscheidung milchig trübte. Alsdann unterwarf man das Ganze im Wasserbad der Vakuumdestillation bis das Produkt klar wurde, goß es in Formen und härtete bei 60—65° C. Nach 24 Stunden war die Masse zu einer Gallerte erstarrt, im oberen Teil der Form noch vollkommen klar, während im unteren Teil bereits eine wolkig weiße Trübung eingesetzt hatte. Die Härtung wurde bei einer Temperatur von 75—80° C fortgesetzt, in deren Verlauf sich das Produkt vollkommen trübte. Nach weiteren 24 Stunden war das Harz in der Wärme noch eben mit dem Messer schneidbar, nach dem Abkühlen vollkommen hart und hoch elastisch.

Die mikroskopische Untersuchung zahlreicher auf diesem Wege hergestellter Harzproben zeigte, daß die Angabe des E. P. 267 901 „man entwässert, bis das Produkt klar ist" zu unbestimmt ist, als daß man mit völliger Sicherheit Produkte mit Teilchen von 0,1—1 μ Größe erhält. Vielmehr konnten, auch wenn das Harz klar erschien, kapillare Hohlräume größeren Durchmessers beobachtet werden. Erst auf Grund bestimmter, empirisch festgelegter Versuchsbedingungen gelingt es, die Entwässerung bei demjenigen Punkte zu unterbrechen, der eine Größenordnung der Teilchen im Bereich von 0,1—1 μ liefert. Entwässert man noch weiterhin im Vakuum, so entstehen durchscheinende bis durchsichtige Massen mit einer Teilchengröße von unter 0,1 μ.

Als besonders geeignet, den Harzbildungsvorgang in jeder Phase reproduzierbar zu gestalten, hat sich die refraktometrische Betriebskontrolle erwiesen, über deren Grundlagen und Anwendungen im Abschnitt II ausführlich gesprochen werden soll.

B) Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß E. P. 191417

Nachstehende Versuche wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgeführt:

1. Arbeitsweise ohne und mit Eisessig,
2. Abstufung der Teilchengröße durch Veränderung des Entwässerungsgrades,
3. Versuch ohne Weichmachungsmittel.

1. Arbeitsweise ohne und mit Eisessig.

In einem 1-Liter-Rundkolben mit Rückflußkühler wurden

20 g Phenol, krist. F = 39—40° C + 2 g Wasser

20 g Formaldehyd (30%ig)

0,5 g Salzsäure (spez. Gew. 1,15)

bis zum Sieden erhitzt, worauf die einsetzende stark exotherme Reaktion bis zur Harzabscheidung ohne äußere Wärmezufuhr verlief. Es wurden hinzugefügt

80 g Phenol krist. + 8 g Wasser,
280 g Formaldehyd (30%ig),
10 g Soda krist.

Das Ganze kocht man erneut am Rückflußkühler bis zur Harzbildung. Der Kolbeninhalt ist dann stehen gelassen worden, bis eine Trennung in 2 Schichten eintrat, von denen die obere wässrige abgegossen wurde. Das zurückbleibende klare Harz ward dann mit angesäuertem Wasser und danach mit reinem Wasser gewaschen. Während des folgenden mehrstündigen Erhitzens schied die Masse nach dem in Zwischenräumen erfolgenden Abgießen des Wassers stets erneut Wasser ab, dessen Menge mit der Zeit abnahm. Es resultierte schließlich ein zähflüssiges klares Harz, zu dem

2,5 g Amylalkohol und
1,0 g Glycerin

hinzugefügt wurden.

Diese Mischung erhitzte man in einer offenen Prozellankasserolle auf dem Drahtnetz zum Sieden, entnahm bei beginnendem Klarsieden eine Probe (etwa 30 g), füllte in eine Glasform und här-

tete bei 93°. Der Rest wurde mit 1 ccm Eisessig versetzt, das Ganze nochmals aufsieden lassen und schließlich die Probe bei 93° C gehärtet.

Die Untersuchung der so gewonnenen Harze zeigte, daß bei nicht völliger Entwässerung des gebildeten Resols mit und ohne Zusatz von Eisessig Produkte erhalten werden können, deren kapillare Hohlräume im Bereich von 0,1—1 μ liegen. Allerdings wird dieses Ergebnis durch die Verwendung von Eisessig erleichtert, wahrscheinlich deshalb, weil unter schwach sauren Bedingungen eine Verzögerung der Polymerisation eintritt.

2. Abstufung der Teilchengröße durch Veränderung des Entwässerungsgrades des bei der Kondensation gebildeten Resols.

In einem 2-L-Glasrundkolben mit Rückflußkühler wurden
40 g Phenol krist. + 4 g Wasser
40 g Formaldehyd (30%ig) und
1 g Salzsäure (spez. Gew. 1,15)
bis zur Harzabscheidung erhitzt. Dazu gab man
160 g Phenol krist. + 16 g Wasser
560 g Formaldehyd (30%ig) und
20 g Soda (Na_2CO_3 + 10 aqu.).

Die Masse erhitzte man erneut zum Sieden, und die dabei eintretende exotherme Reaktion führte, bei kleiner Flamme fortgesetzt, nach 30—35 Minuten zur beginnenden Harzabscheidung. Die Reaktionsmasse ist solange sich selbst überlassen worden, bis eine vollständige Trennung in 2 Schichten eintrat. Das überstehende Wasser goß man ab und wusch das klare Harz, wie vorher beschrieben.

240 g des so gewonnenen, klaren, zähflüssigen Harzes sind mit
3,75 g Amylalkohol,
1,5 g Glycerin und
4,5 g Eisessig
erwärmt und die klare, homogene Masse im Sieden erhalten worden, um in bestimmten Zeitintervallen fortlaufend Proben zu entnehmen, die mit a—i bezeichnet sind, wobei die Probe a unmittelbar nach dem Hinzufügen des Eisessigs genommen worden war. Die Proben waren dann gleichzeitig in ein Wasserbad von 91—93° C zum Härten eingesetzt worden.

Nach beendeter Härtung zeigten die Proben in ihrem äußeren Aussehen merkliche Unterschiede. Während die Proben a—g gleichmäßig weiß waren, blieb die Probe h durchscheinend und die Probe i fast klar durchsichtig.

Die mikroskopische Bestimmung an daraus gefertigten Dünnschliffen und Dünnschnitten ergab das folgende Bild:

Probe	Teilchengröße der Wassertropfen
a	12 —16 µ
b	4 —10 „
c	2 — 4 „
d	1,5— 3 „
e	0,7 — 2 „
f	0,5— 1,5 „
g	0,1— 0,5 „
h	nicht zu bestimmen, kleiner als 0,3 µ
i	„ „ „

Dieses Versuchsergebnis bestätigt vollkommen die eingangs auseinandergelegten Betrachtungen über die Teilchengröße des eingeschlossenen Wassers. Letztere ist eine Funktion von Entwässerungsgrad und Polymerisationszustand des zur Härtung gelangenden Harzes. Die Versuchsbedingungen sind ohne Schwierigkeit so zu wählen, daß nach dem E. P. 191 417 die gleichen Produkte wie nach dem E. P. 267 901 zu erzielen sind. Ob der alkalischen Kondensation eine saure vorausgeht, ob das bei der alkalischen Kondensation entstehende Harz vom überschüssigen Wasser und den nicht in Reaktion getretenen Produkten getrennt wird und mit schwachsaurem Wasser gewaschen wird, oder ob das überschüssige Alkali durch Ansäuern mit organischen Säuren weggenommen und das Wasser bei niedriger Temperatur im Vakuum verdampft wird, ist für den strukturellen Aufbau der entstehenden Endprodukte, wie die Versuche zeigen, ohne Belang.

Die bei der Härtung der Endprodukte auftretende Trübung der Masse ist bedingt durch das Vorhandensein kleiner Flüssigkeitströpfchen größeren oder kleineren Durchmessers, welche in dem festen Harz gleichmäßig verteilt sind. Die Größe dieser Tröpfchen ist letzten Endes abhängig von dem Polymerisations- und Entwässerungsgrad des zur Härtung gelangenden Harzes.

Das Zustandekommen der Wassertröpfchen soll noch kurz erörtert werden.

Wird ein nach den angeführten Patenten hergestelltes Harz im Vakuum völlig entwässert, so stellt das Reaktionsprodukt ein Einstoffsystem vor, das unter dem Einfluß von Wärme gehärtet wird. Da eine Wasserabscheidung hierbei nicht eintritt, kann die Härtung kaum eine Kondensation im chemischen Sinne sein, d. h. ein Vor-

gang, der unter Wasseraustritt erfolgt. Es ist vielmehr anzunehmen, — das entstehende Produkt bleibt klar und weist kein Tyndall-Phänomen auf — daß der Härtungsvorgang (Resitbildung) ein Polymerisationsvorgang unter dem Einfluß der Wärme ist.

Es liegt nun kein Grund vor zu der Annahme, daß der Härtungsvorgang bei einem wasserhaltigen Harz anders verläuft. Der ganze Harzbildungsvorgang ist wie folgt zu erklären: Bereits in der sogenannten Kondensationsphase (Resolbildung) überlagern sich die beiden Prozesse der Kondensation und Polymerisation. Nach der alkalischen Reaktion, bei der sich mindestens 2 Moleküle Formaldehyd in irgendwelcher Form an 1 Mol Phenol binden, wird das Reaktionsgemisch neutralisiert, wobei man zweckmäßigerweise, um eine örtliche Übersäuerung zu vermeiden, Säuren kleiner Dissoziationskonstante wählen wird. Das neutralisierte Harz (Resolmasse) besitzt die Fähigkeit, eine seinem Polymerisationszustand entsprechende Menge Wasser aufzunehmen, bezw. in Lösung zu halten. Dieses Wasser kann durch Wärmezufuhr verdampft werden; gleichzeitig aber wird durch Wärme die Polymerisation der Masse beschleunigt, so daß bei zu langsamer Verdampfung des Wassers ein Übersättigungszustand des Harzes an Wasser eintritt. Ein solches im Übersättigungszustand befindliches Harz scheidet deshalb bereits beim Abkühlen auf Zimmertemperatur sein Wasser in Form von relativ großen Tröpfchen aus. Ganz anders verläuft der Polymerisationsvorgang, wenn das Verdampfen des Wassers bei Gegenwart einer Säure kleiner Dissoziationskonstante, also vornehmlich einer schwachen organischen Säure, z. B. Essigsäure oder Glykolsäure, verläuft. Bei einer bestimmten Wasserstoff-Ionen-Konzentration, wie sie bei Anwesenheit einer geeigneten Menge solcher schwach dissoziierten Säuren gegeben ist, wird der Polymerisationsvorgang katalytisch verzögert, — was auch aus der für solche Produkte notwendigen längeren Härtungsdauer hervorgeht — sodaß der für die Entstehung kleiner Tröpfchen notwendige Entwässerungsgrad erreicht ist, während das Harz seinem Polymerisationszustand entsprechend an Wasser untersättigt ist. Dieses scheidet sich daher beim Abkühlen der Masse nicht ab und auch im weiteren Verlauf der Härtung (Resitbildung), d. h. also bei weiterer Polymerisation, kommt das Wasser nur ganz allmählich und in Form kleinster Tröpfchen zur Abscheidung.

3. Versuch ohne Weichmachungsmittel.

Um festzustellen, ob die nach dem E. P. 191 417 verwendeten Weichmachungsmittel auf die Ergebnisse gemäß Versuch 2 einen Einfluß haben, wurde ein nach dem gleichen Ansatz gewonnenes Harz ohne weitere Zusätze bis zum Sieden entwässert und hierauf

teils ohne, teils mit Essigzusatz gehärtet. Die bei der Härtung ausgeschiedenen Wassertröpfchen besaßen einen Durchmesser von durchschnittlich 0,5 μ. Der Zusatz von Weichmachungsmitteln zu dem neutralisierten Harz ist also auf den Dispersitätsgrad des Wassers im Endprodukt ohne Einfluß. Hauptfaktoren für die Erzielung einer bestimmten Teilchengröße im Endprodukt sind dagegen die Art der Entwässerung und der Zeitpunkt des Eisessigzusatzes. Die anfänglichen Versuche führten zu stets wechselnden Ergebnissen, weil diesen beiden Faktoren nicht genügend Beachtung geschenkt worden war.

Unter Verzicht auf die Wiedergabe zahlreicher Einzelversuche sei nur ein Beispiel herausgegriffen: 100 g Harz (Resol) wurden mit 0,6 g Glycerin und 1,6 g Amylalkohol bis zum Klarsieden erhitzt, eine Probe von 20 g entnommen, ohne weitere Erhitzung 0,5 ccm Eisessig hinzugefügt, kurz aufgekocht, eine zweite Probe von 20 g entnommen, abermals 0,5 ccm Eisessig hinzugefügt und eine dritte Probe entnommen, dem Rest schließlich nochmals 0,5 ccm Eisessig zugefügt und unmittelbar in die Form gegossen. Alle vier Proben zeigten nach dreistündiger Härtung bei 93° C nahezu die gleiche Teilchengröße von 16—20 μ. Eine zweite Probe des gleichen Harzes von 25 g mit 0,15 g Glycerin, 0,4 g Amylalkohol ohne Eisessig bis zum Klarsieden auf dem Drahtnetz erhitzt, hatte nach dem Härten eine Teilchengröße von 5—8 μ. Bei anderen Versuchen waren die Diskrepanzen noch größer. Einmal wurden ohne Eisessigzugabe und mit Eisessigzugabe Produkte von 3—4 μ Teilchendurchmesser erhalten, ein anderes Mal wieder solche von 20 μ und darüber. Merkwürdig vor allem schien der Befund, daß die Menge des Eisessigs ohne Einfluß auf den Dispersitätsgrad des Wassers im Endprodukt sein sollte.

Nun wurde der Entwässerung des gewaschenen Harzes besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Durch längeres Stehenlassen des gewaschenen Harzes (4—24 Stunden) sorgte man dafür, daß das sich noch immer ausscheidende Wasser noch vor dem Erhitzen noch möglichst weitgehend entfernt wurde. Die jetzt erzielten Ergebnisse waren noch nicht einheitlich und sicher, wenngleich die durchschnittliche Teilchengröße jetzt in der Regel bei 8—10 μ lag. Bei weiteren Versuchen wurde das Harz jedoch sehr bald zähflüssig und nach dem Härten opak durchscheinend. Die gewünschte Teilchengröße von 0,5—5 μ war nicht sicher faßbar. Die stets — vor allem bei der Entwässerung größerer Mengen (200—300 g) — wiederkehrenden Mißerfolge und der schon oben erwähnte schwer zu erklärende Befund, daß wechselnde Mengen Essigsäure keinen Einfluß auf den Dispersitätsgrad des Wassers im Endprodukt haben sollten,

führte dazu, den Zeitpunkt der Eisessigzugabe an den Anfang des Siedens zu legen. Der Passus des E. P. 191 417, Seite 2, Zeile 56 ff. „If the final article to be produced should have an ivory — like appearance, it es useful so add to the liquid resin shortly before the last heating and before pouring the mass into the moulds some glacial acetic acid", hatte zu der Annahme geführt, daß der Eisessigzusatz unmittelbar vor dem Ausgießen der Masse in die Formen erfolgen müsse. Diese Annahme erwies sich als irrig, wie die nunmehr angestellten Versuche zeigten. Setzte man nämlich den Eisessig bereits bei Siedebeginn zu und erhielt die Masse zwecks weiterer Wasseraustreibung noch kurze Zeit im Sieden, so konnten unschwer Produkte erhalten werden, die nach der Härtung das Wasser in der gewünschten Verteilung enthalten. Aus diesem Befund geht hervor, daß dem Eisessig — bezw. Säuren niedriger Dissoziationskonstante ganz allgemein — eine ganz bestimmte Wirkung zukommt, nämlich die eines negativen Katalysators bei der mit der Entwässerung durch Wärme verbundenen Polymerisation des Harzes, wie dies auf Seite 14 ff. geschildert wird.

4. Prüfung der mechanischen Eigenschaften.

Die beiden zum Vergleich stehenden Patentschriften weisen, wie früher ausgeführt, hinsichtlich der Mengenverhältnisse der Ausgangprodukte und der Art der Darstellungsverfahren keine wesentlichen Verschiedenheiten auf. In Übereinstimmung damit steht der experimentelle Befund, daß die nach den beiden Verfahren erhaltenen Endprodukte rein äußerlich betrachtet nicht zu unterscheiden sind, ein Umstand, der durch den gleichen strukturellen Feinbau der Produkte bedingt ist. Es war danach zu erwarten, daß Produkte von dem gleichen strukturellen Feinbau auch die gleichen mechanischen Eigenschaften, wie Bearbeitbarkeit, Zug- und Schlagfestigkeit besitzen.

Bearbeitbarkeit auf der Drehbank.

Zunächst wurden die Proben auf der Drehbank bearbeitet. Dabei konnte ein Unterschied der nach E. P. 267 901 und der nach E. P. 191 417 hergestellten Proben nicht festgestellt werden.

Prüfung auf Zerreißfestigkeit.

Die Prüfung auf Zerreißfestigkeit wurde mit einer Zugfestigkeitsprüfmaschine, Bauart Losenhausen, vorgenommen, wie sie bei der Metallprüfung verwendet wird. Man benutzte zylindrische Stäbe, die auf der Drehbank auf die vorgeschriebene Form gebracht wurden. Der Prüfdurchmesser betrug 10 mm bei einer Prüflänge von etwa 140 mm. Die gefundenen Zerreißfestigkeiten in kg wurden umgerechnet auf kg/cm².

Die Zerreißfestigkeit der nach E. P. 267 901 erhaltenen gehärteten Produkte betrug im Mittel 94—104 kg/cm².

Die Zerreißfestigkeit der nach E. P. 191 417 erzielten Produkte weicht nur unbeträchtlich von der oben genannten ab. Im Mittel mehrerer Versuche wurden folgende Werte erhalten:

Teilchengröße	Zerreißfestigkeit kg / cm²
4 —7 µ	122 kg/cm²
0,5—2 „	120 kg/cm²
weniger als 0,5 µ	124 kg/cm²

Prüfung auf Schlagfestigkeit.

Die Prüfung auf Schlagfestigkeit wurde mit einem Schlagwerk, Bauart Losenhausen, durchgeführt. Der Abstand der Backen betrug 50 mm. Zur Prüfung gelangten Stäbe von 18 mm Durchmesser; der Durchmesser der einzelnen zylindrischen Stäbe wurde vor Anstellung der Prüfung auf 0,1 mm genau gemessen. Die gefundenen Schlagfestigkeiten in mkg wurden auf mkg/cm² Querschnitt umgerechnet. Es wurden sowohl nach dem Verfahren des E. P. 191 417 als auch nach dem E. P. 267 901 mehrere Versuchsreihen angestellt. Die gefundenen Einzelwerte streuen ziemlich gleichmäßig um einen Mittelwert von 0,15 mkg/cm². Ein Unterschied in den Schlagfestigkeiten der nach den Verfahren beider Patente hergestellten Produkte läßt sich nach den von etwa 50 Einzelproben gewonnenen Ergebnissen nicht feststellen.

Die Bedeutung der Qualität der Ausgangsmaterialien für die Beschaffenheit der Kondensationsprodukte

Wie in jedem technischen Verfahren ist auch bei der Edelkunstharzdarstellung die Prüfung der Ausgangsmaterialien unerläßlich. Bei den hohen Ansprüchen, die an Edelkunstharze gestellt werden, ist es in der Technik üblich von reinsten Materialien auszugehen.

Um zu prüfen, inwieweit die Herkunft der Materialien für den Verlauf des Prozesses von Bedeutung ist, wurden die vorgeschriebenen Versuche einmal mit Reinchemikalien, zum andern mit Handelsqualitäten durchgeführt. Erstere wurden durch die Universitätsklinikapotheke in Jena von der Firma Merck in Darmstadt bezogen:

Phenol: krist. rein, D. A. B. VI.
Schmelzpunkt 39/40° C.

Formaldehyd: 40%ig, der durch Verdünnen mit destilliertem Wasser auf einen Gehalt von 30% gebracht wurde.

Die „technisch reinen" Ausgangsstoffe mußten vor Benutzung einer eingehenden Prüfung unterzogen werden.

Prüfungsergebnis:

Phenol: krist. rein weiß,
Schmelzpunkt 39/40° C.

Formaldehyd: (30%ig), die Reinheitsprüfung wurde nach den Vorschriften des D. A. B. VI. mit folgenden Ergebnissen durchgeführt:

Das Produkt erwies sich als frei von Salzsäure, Schwefelsäure und Schwermetallsalzen. 1 ccm der verdünnten Lösung verbrauchte bei der Titration mit n/1 KOH unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator 0,02 ccm n/1 KOH, größere Mengen freier Säuren waren also nicht zugegen.

Beim Eindampfen von 10 g der unverdünnten Lösung auf dem Wasserbad mit nachfolgendem Glühen der hierbei hinterbliebenen weißen Masse blieben weniger als 0,1 mg Rückstand. Nichtflüchtige anorganische Bestandteile waren also nicht vorhanden.

Die titrimetrische Gehaltsbestimmung der Lösung ergab einen Gehalt von 30,0 Gewichtsprozenten Formaldehyd.

Nach diesem Ergebnis muß festgestellt werden, daß die untersuchten Produkte frei von irgendwelchen Zusätzen waren. Auffallend war jedoch, daß sie sich durch eine größere Reaktionsfähigkeit vor den Merckschen Präparaten auszeichneten, ohne daß dieser Umstand auf das Endprodukt von sichtbarem Einfluß gewesen wäre.

Im Zusammenhang hiermit soll eine Frage erörtert werden, die für das ganze Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Kondensation von Bedeutung ist, nämlich die Lichtempfindlichkeit der Harze und ihre Beziehung zu der Qualität der Phenole. Bei der Darstellung der Phenolharze unterläuft häufig der Fehler, daß die Harze rot oder gelb oder braun werden. Es spielt hier die Eigenschaft der Phenole, sich unter dem Einfluß des Lichtes und verschiedener Agenzien zu verfärben, eine große Rolle.

Die Kunstharzfabrikation verlangt eine Karbolsäure, die völlig farblos ist und auch nach längerem Lagern keine Verfärbung aufweist. Die unangenehme Eigenschaft, sich rot zu färben und zu zerfließen, die bei Produkten des Steinkohlenteers bekannt, aber nirgends so intensiv ist, wie beim Phenol, war daher schon lange Gegenstand umfangreicher Untersuchungen. Eine genaue Erklärung konnte aber bisher nicht gegeben werden, da die Verunreinigungen, welche die Rötung hervorrufen, außerordentlich gering und daher schwer nachweisbar sind. Unter den Veröffentlichungen über diesen Gegen-

stand finden sich vielfach große Widersprüche. Eine Zusammenstellung dieser Literatur kann ihres großen Umfangs wegen nur auszugsweise erfolgen und beschränkt sich auf die wichtigeren Ergebnisse.

Daß das Licht einen Einfluß auf das Rotwerden des Phenols hat, ist durch einige Versuche leicht nachzuweisen. Trotzdem muß angenommen werden, daß das Licht allein nicht genügt, und daß der zweite Faktor in einer in Spuren vorliegenden Verunreinigung zu suchen ist.

Fest steht, daß die Verunreinigungen Spuren von Metallen sein können; vor allem Kupfer[2]), ferner Eisen[3]). Blei[4]) als Bestandteil des Glases der Aufbewahrungsgefäße soll ebenfalls Einfluß auf die Rötung haben. Silber, Zink, Zinn und Nickel werden nirgends erwähnt.

Hager[5]) nimmt an, daß Ammoniak und Ammoniumverbindungen in Form von aus der Luft aufgenommenen Ammoniumnitritspuren, der Anlaß zur Rötung sind. Auch andere Autoren[6]) geben Ammoniak und daneben Kaliumkarbonat an.

Am meisten für sich hat aber wohl die Annahme, daß das Rotwerden auf einem Oxydationsvorgang beruht, der durch Metalle, wie Kupfer, Eisen, Blei und Ammoniak oder Ammoniumverbindungen beschleunigt oder eingeleitet wird. Im übrigen werden Oxydationsvorgänge in allen möglichen Formen angeführt. Yvon[7]) glaubt, daß sich dabei Rosolsäure bildet.

Ferner hat man als Oxydationsprodukte Chinon und Brenzkatechin nachgewiesen und zwar in dem roten Niederschlag, der entsteht, wenn man rotgewordenes Phenol in Wasser gießt. H. D. Gibbs[8]) kam in umfangreichen Versuchen zu dem Resultat, daß das Sonnenlicht auf reines Phenol ohne Einfluß ist. Erst bei Berührung mit Gasen, wie Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure, in Gegenwart von Sauerstoff entsteht eine merkliche Rötung, die durch Steigerung der Temperatur wesentlich gefördert wird. Es liegt dann eine Oxydation zu Chinon und Katechol vor. Die gefärbten Produkte sind Kondensationsprodukte des Chinons, vor allem Phenochinon[9]). Diese Untersuchungen wurden durch Beobachtung der Absorptionsspektren bestätigt[10]).

---

[2]) Schneider P. C. H. *31*, 68; Kremel Ch. I. *9*, 84; Hanko B. *25*, Ref. 386; Kohn, Freyer Journ. Soc. chem. Ind. *12*, 107; Ch. Z. *17*, 98.

[3]) Fahlbusch, Pharm. Zentralbl. 1885, S. 6; Walter Ch. Z. *23*, Rep. 47.

[4]) Meyke B. *16*, 2513.

[5]) P. Ch. H. *24*, 447.

[6]) Hanko Ch. Z. *19*, 1143; B. *25*, Ref. 386; Mylius P. C. H. *28*, 73.

[7]) Pharm. Journ. 1882, S. 1051; Wagners Jahrbuch 1882, S. 519.

[8]) Gibbs C. 1909 I. 1092; II. 597.

[9]) Chem. News *100*, 68, 81, 94, 1909.

[10]) Chem. Zentralbl. *13*, II., 1047.

A. Bidet[11]) beschreibt den Einfluß des Thiophens im Licht auf Benzol, Anilin und Karbolsäure. Thiophenfreie Karbolsäure bleibt auch am Licht farblos. Als Träger der Farbwirkung wird von Spilker[12]) auch das Inden genannt. Dieser Ansicht ist ebenso G. Kramer, der in seinen Publikationen[13]) auch Aldehydverbindungen verantwortlich macht.

Von dem letztgenannten Autor erhielt G. Lunge 1912 eine Privatmitteilung, nach der die Rötung durch etwas Benzoesäure verursacht wird, die bei der Destillation Spuren von Eisen aus der Apparatur aufnimmt unter Bildung von Ferrobenzoat, das in Ferribenzoat übergeht[14]).

Schneider[15]) hat mit Karbolsäure aus Teer und verschiedenen Karbolsäuren synthetischer Herkunft Vergleiche in bezug auf ihr Verhalten gegen Metalle und andere Stoffe angestellt. Er kam zu dem Ergebnis, daß auch die synthetische Karbolsäure mehr oder weniger die gleichen Veränderungen erleidet.

Die Annahme, daß Ammoniak und Metalle bei der Rotfärbung beteiligt sind, bestätigt Fabini[16]). Er versuchte, größere Mengen des Farbstoffs darzustellen und fand, daß sich durch Absorption von Ammoniak Ammonphenolat aus der Luft bildet. Hieraus entstehen mit Metalloxyden Metallphenolate, die durch entstehendes Wasserstoffsuperoxyd in Metall und Farbstoff getrennt werden. Dieser Farbstoff ist ein schwarzer, leichter, geruchloser und geschmackloser, rezinoider Körper, den Fabini „Phenerythren“ nennt. Beim Erhitzen sublimiert er rosarot. Nach Fabini's Versuchen nahm 1 kg reine, farblose Karbolsäure durch Zusatz von 0,004 kg Phenerythren einen rötlichen Farbton an. Bei dunkelroten Färbungen ergab sich ein Verhältnis von 1:10 000 bis 1:12 000.

Besonders umfangreiche Versuche stellten Kohn und Freyer an[17]) mit 15mal undestilliertem, reinem Handelsphenol, synthetischem Phenol und mit dem aus Salicylsäure hergestellten Phenol. Sie fanden, daß sämtliche Präparate die gleichen Erscheinungen ziemlich gleich stark zeigten. Das Licht hat nur beschleunigende Wirkung. Trockne Luft an sich und Wasser unter Vermeidung von Luftzutritt beeinflussen die Haltbarkeit des Phenols nicht; nur beide zusammen wirken verändernd ein, ein Vorgang, der unter dem Einfluß von Licht noch beschleunigt wird.

---

[11]) Mon. scient. 1889, S. 487.

[12]) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, S. 561.

[13]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 849; Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887, S. 222.

[14]) Lunge-Köhler: Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. Band I Steinkohlenteer 1912.

[15]) Pharm. Zentralh. 1890, S. 68.

[16]) Chem. techn. Zentr. Anz. 1891, S. 31; Chem. Ind. 1892, S. 148.

[17]) Journ. Soc. chem. Ind. 1893, S. 107.

So zahlreich die Erklärungen für diese Eigenschaften des Phenols sind, so zahlreich sind auch die Vorschläge zur Vermeidung des Übelstandes. Als feststehend muß angenommen werden, daß das synthetisch hergestellte Phenol sich von dem aus Steinkohlenteer erzeugten nicht unterscheidet.

Man geht also am sichersten, wenn das Phenol, gleich welcher Art, destilliert und in peinlich gereinigten Gefäßen, die evtl. sogar mit Paraffin ausgekleidet sind, aufbewahrt wird [18]). Auch soll eine Verfärbung durch Zusatz geringer Mengen SO_2 [19]) verhindert werden. Vor allem müssen Spuren von Metallen vermieden werden, ebenso sorgfältig wie der Zutritt von Feuchtigkeit.

In dem französischen Patent Nr. 582 385 wird ein Verfahren beschrieben, nach welchem Rohphenol mit 0,5 % Cu_2O behandelt und destilliert wird. Man kann es auch in Natronlauge lösen, bei 100° mit Kupfersulfat versetzen, letzteres mit Glukose oder Glycerin reduzieren und das Phenol unter Einleiten von Kohlensäure mit Wasserdampf übertreiben. Schließlich wird nach einem amerikanischen Patent Nr. 1 824 867 die Rektifikation von Phenol in einer Apparatur empfohlen, in der alle Teile, die mit den Dämpfen oder dem Destillat in Berührung kommen, aus Chrom hergestellt oder mit Chrom verkleidet sind.

Im Anschluß an diese Vorschläge zur Verbesserung der Haltbarkeit des Phenols wurden systematische Versuche unternommen, verfärbtes Phenol unter Zusatz oxydativ oder antikatalytisch wirkender Stoffe durch Destillation zu reinigen. Sie wurden ausgeführt in einer Glasapparatur, bestehend aus einem 400 ccm Rundkolben, der durch Glasschliff mit Thermometer und Kühler verbunden war. Es kommen jeweils 200 g Phenol bezw. Kresol zur Anwendung mit 2 % der Zusätze versehen. Von dem Destillat wurden die ersten 25 ccm verworfen, die folgenden 150 ccm in 3 Teile geteilt und unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt.

Teil I im offenen Gefäß im Licht,
„ II im offenen Gefäß im Dunkeln,
„ III im zugeschmolzenen Gefäß im Licht.

Als Zusätze kamen Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Arsensäure, Weinsäure, reines fein verteiltes Zinn [20]) und Zinnchlorür zur Verwendung.

Parallelversuche wurden angesetzt mit Kresol unter Verwendung von handelsüblichen p-Kresol, enthaltend 60 % m-Kresol.

---

[18]) I. Walter, Pharm. Journ. 1848, S. 706. Chem. Z. 1899, S. 47.

[19]) Reuter, C. 1905, S. 1012.

[20]) Erhalten in fein verteiltem Zustand durch Niederschlagen mittels Zinkstabes aus einer Zinnsalzlösung.

In bestimmten Zeitabschnitten prüfte man die Proben durch Augenschein auf Aussehen. Die Befunde dieser Prüfung sind in nachstehenden Tabellen niedergelegt. Wie aus diesen ersichtlich, zeigen die im Dunkeln aufbewahrten Proben die geringste Veränderung, vor allem die über Zinn destillierten.

Tabelle I.

Veränderung von Phenol, offen im Licht aufbewahrt, nach Destillation über:

Zeit	H_3PO_4	H_2SO_4	HCl	H_3AsO_4	$C_4H_6O_6$	reinem Zinn	$SnCl_2$
1 Tag	farblos	farblos		farblos	farblos	farblos	farblos
2 Tage	„	„		„	„	„	„
3 „	„	„		beginn.	„	„	„
4 „	„	„		Verfärbg.	„	„	„
5 „	„	„	braun	„	„	„	„
6 „	„	„	nicht	„	„	„	beginn.
7 „	„	„	weiter	„	„	„	Verfärbg.
8 „	beginn.	„	aufge-	„	„	„	„
9 „	Verfärbg.	„	hoben	rosa	„	„	„
10 „	„	„		„	„	„	„
nach 4 Wochen	„	beginn. Verfärbg.		„	„	„	rötlich
nach ½ Jahr	schmutzig weiß	„		„	„	„	rot

Nach Verlauf von 1 Jahr sind alle Proben etwas nachgedunkelt.

Tabelle II.

Veränderung von Phenol, offen im Dunkeln aufbewahrt, nach Destillation über:

Zeit	H_3PO_4	H_2SO_4	HCl	H_3AsO_4	$C_4H_6O_6$	reinem Zinn	$SnCl_2$
1 Tag	farblos	farblos		farblos	farblos	farblos	farblos
2 Tage	„	„		„	„	„	„
3 „	„	„		„	„	„	„
4 „	„	„		„	„	„	„
5 „	„	„	braun	„	„	„	„
6 „	„	„	nicht	„	„	„	„
7 „	„	„	weiter	„	„	„	„
8 „	„	„	aufge-	„	„	„	„
9 „	„	„	hoben	trübend	„	„	„
10 „	„	„		„	„	„	„
nach 4 Wochen	„	„		trübe	„	„	beginn. Verfärbg.
nach ½ Jahr	etwas verfärbt	„		„	„	„	rötlich

Nach einem Jahr waren die über H_3PO_4, H_2SO_4 und $C_4H_6O_6$ destillierten Proben noch fast farblos, die über Zinn noch vollkommen farblos.

Tabelle III.

Veränderung von Phenol, im zugeschmolzenen Gefäß im Licht aufbewahrt, nach Destillation über:

Zeit	H_3PO_4	H_2SO_4	HCl	H_3AsO_4	$C_4H_6O_6$	reinem Zinn	$SnCl_2$
1 Tag	farblos	farblos			farblos	farblos	farblos
2 Tage	„	„			„	„	„
3 „	„	„			„	„	„
4 „	„	„		farblos	„	„	beginn.
5 „	„	„	braun	rot	„	„	Verfärbg.
6 „	„	„	nicht	nicht	„	„	„
7 „	„	„	weiter	weiter	„	„	„
8 „	„	„	aufge-	aufge-	„	„	„
9 „	„	„	hoben	hoben	„	„	„
10 „	„	„			„	„	„
nach 4 Wochen	weniger farblos	weniger farblos			„	„	rötlich
nach ½ Jahr	wenig verfärbt	wenig verfärbt			„	schwach gelblich	rot

Tabelle IV.

Veränderung von Kresol, offen im Licht aufbewahrt, nach Destillation über:

Zeit	H_3PO_4	H_2SO_4	HCl	H_3AsO_4	$C_4H_6O_6$	reinem Zinn	$SnCl_2$
1 Tag	farblos	fast farbl.	gelbbraun	fast farbl.	fast farbl.	fast farbl.	fast farbl.
2 Tage	fast farbl.	„	„	„	„	„	„
3 „	„	„	„	„	„	„	„
4 „	beginn.	beginn.	braun	grünlich	gelblich	beginn.	„
5 „	Verfärbg	Verfärbg.	„	„	„	Verfärb.	„
6 „	gelblich	„	„	„	„	„	„
7 „	„	gelblich	„	„	„	„	„
8 „	„	„	„	„	„	„	„
9 „	gelb	„	„	„	„	„	gelblich
10 „	„	„	„	„	„	„	„
nach 4 Wochen	„	rotbraun	„	grün	gelb	grünlich	rotbraun
nach ½ Jahr	„	rot	„	„	„	grün	„

Nach einem Jahr waren noch die über H_3PO_4 und $C_4H_6O_6$ destillierten Proben hellgelb.

Tabelle V.

Veränderung von Kresol, offen im Dunkeln aufbewahrt, nach Destillation über:

Zeit	H_3PO_4	H_2SO_4	HCl	H_3AsO_4	$C_4H_6O_6$	reinem Zinn	$SnCl_2$
1 Tag	fast farbl	fast farbl.	gelbbraun	fast farbl.	fast farbl.	fast farbl.	fast farbl.
2 Tage	"	"	"	"	"	"	"
3 "	"	"	"	"	"	"	"
4 "	"	"	"	grünlich	gelblich	"	"
5 "	"	"	"	"	"	"	"
6 "	"	"	"	"	"	"	"
7 "	grünlich	"	"	"	"	"	"
8 "	"	"	"	"	"	"	"
9 "	"	"	"	"	"	"	"
10 "	"	"	"	"	"	"	"
nach 4 Wochen	"	"	braun	"	"	"	"
nach $^1/_2$ Jahr	"	gelblich	"	"	"	unverändert	unverändert

Alle Proben waren wesentlich heller, als die im Licht Aufbewahrten. Nach einem Jahr war das über H_3AsO_4 destillierte Kresol am hellsten.

Tabelle VI.

Veränderung von Kresol, im zugeschmolzenen Gefäß im Licht aufbewahrt, nach Destillation über:

Zeit	H_3PO_4	H_2SO_4	HCl	H_3AsO_4	$C_4H_6O_6$	reinem Zinn	$SnCl_2$
1 Tag	fast farbl.	fast farbl.		fast farbl	fast farbl.	fast farbl.	fast farbl.
2 Tage	"	"		"	"	"	"
3 "	"	"		"	"	"	"
4 "	"	beginn.		"	"	"	"
5 "	"	Verfärbg.	braun	grünlich	"	"	"
6 "	"	"	nicht	"	beginn.		
7 "			weiter		Verfärbg.	"	"
8 "	gelblich	"	aufgehoben	"	"	"	"
9 "	"	"		"	"	"	"
10 "	"	"		"	"	"	gelblich
nach 4 Wochen	gelb	gelblich		"	schwach grün	gelblich	rötlich braun
nach $^1/_2$ Jahr	"	"		grün	grün	"	rotbraun

Nach einem Jahr war das über reinem Zinn destillierte Kresol nahezu fast unverändert.

Der Ausschluß von Sauerstoff allein war ohne wesentlichen Einfluß auf die Haltbarkeit, wie es aus einem Vergleich der Tabellen I und III, bzw. IV und VI hervorgeht. Von den Zusätzen hat nur die Destillation über fein verteiltem Zinn oder nach Zusatz von Weinsäure einen wirklich verbessernden Einfluß auf die Haltbarkeit des Destillats ausgeübt, während der Zusatz von Salzsäure und Arsensäure völlig ungeeignet ist. Die übrigen Zusätze verbessern die Haltbarkeit nicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Rotfärbung des Phenols eine A u t o x y d a t i o n zu Chinon, Brenzkatechin oder Phenerythren ist. Sie ist durch alleiniges Einwirken von Sauerstoff nicht oder nur sehr langsam möglich. Als Katalysatoren wirken dabei Licht, Feuchtigkeit, Spuren von Metallen, Ammoniak und Ammoniaumsalze, jedoch ist wiederum nicht anzunehmen, daß diese Stoffe allein die Verfärbung bewirken können. Wenn bei der Destillation von durch Autoxydation rotgewordenem Phenol Zusätze der beschriebenen Art gemacht werden, so erhält man ein Phenol, daß bedeutend länger haltbar ist.

II. Teil.

Die Kontrolle der Kunstharzdarstellung auf refraktometrischem Wege.

Infolge der starken Entwicklung der Kunstharzindustrie in den Nachkriegsjahren wurde die Frage der chemischen Zusammensetzung dieser Stoffe Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Veröffentlichungen. Die Kenntnis ihrer chemischen Eigenschaften und Darstellungsmöglichkeiten nahm immer zunehmende Bedeutung. Bis jetzt ist es aber nur gelungen, einige wenige Zwischenprodukte kristallin zu erhalten und chemisch zu identifizieren. So wurde zuerst das Dioxy-diphenyl-methan gefunden, das sich aber nur mit großen Schwierigkeiten isolieren läßt, zumal es in 3 Isomeren auftreten kann. Alle weiteren Versuche, weitere Zwischenprodukte zu isolieren, scheiterten zunächst; es war schwer verständlich, daß die auf so einfachem Wege aus Phenol hergestellten Stoffe in Alkali unlöslich sind. Neuerdings erklärte M. Koebner [1]) diese Eigenart durch die Bildung sehr großer Moleküle mit unveränderten Hydroxylgruppen aus kleineren Novolakketten, die mit Methylengruppen miteinander verbunden werden. Bedenkt man aber, daß schon die Novolakketten in verschiedenen Isomeren auftreten und diese wieder in allen möglichen Variationen zu großen Molekülen kondensieren, so muß es aussichtslos erscheinen, derartige Körper kristallisiert darzustellen und daraus die Konstitutionsformeln der Phenoplaste zu erkennen. Dieser sonst übliche Weg der Forschung, Einblick in die Struktur eines Körpers zu erlangen, bleibt uns also einstweilen verschlossen, und man muß sich damit begnügen, aus der Art der sich abspielenden Vorgänge der Darstellung Rückschlüsse zu ziehen. So konnten, wie im vorigen Teil beschrieben, die Reaktionsvorgänge in ihren einzelnen Phasen als Kondensation und Polymerisation gedeutet werden.

Da diese komplizierten Stoffe den Gesetzen der Kolloidchemie gehorchen, und die Bedingungen wie Druck, Temperatur, Zeit, Men-

---

[1]) Angewandte Chemie 1933, 18.

genverhältnisse, Zusätze peinlichst genau befolgt sein wollen — denn die geringsten Veränderungen erzeugen stets Endprodukte mit anderen Eigenschaften —, so ist es notwendig, Methoden ausfindig zu machen, die es ermöglichen, mit großer Sicherheit die Arbeitsweise so festzulegen, daß auf dem gleichen Weg auch die gleichen Endprodukte erhalten werden.

Die aus der Literatur bekannt gewordenen Verfahren zur Darstellung von Kunstharzen lassen Angaben über eine exakte Betriebskontrolle vermissen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, eine solche auszuarbeiten. Als einzig brauchbare Methode hat sich aber nur die Bestimmung der Viskosität in die Praxis eingeführt, während die Bedeutung einer optischen Fabrikationskontrolle offenbar noch nicht erkannt worden ist. Da es sich bei der Kunstharzdarstellung um Kondensations- und Polymerisationsvorgänge handelt, war vorauszusehen, daß parallel hiermit eine Veränderung der optischen Eigenschaften, insbesondere der Lichtbrechung verbunden war. Die Bestimmung der L i c h t b r e c h u n g hat sich im Lauf der vorliegenden Arbeit als unentbehrliches Hilfsmittel zur Erzielung reproduzierbarer Endprodukte erwiesen. Dabei besitzt diese Methode vor allen anderen den Vorzug raschester Durchführbarkeit und geringsten Materialverbrauchs.

Gerade die Methode der Bestimmung des Lichtbrechungsquotienten während des Reaktionsverlaufs ist als B e t r i e b s k o n t r o l l e besonders geeignet. Sie wurde im Laboratorium von Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann seit vielen Jahren angewandt [2]). Es war mir die Aufgabe gestellt, die Änderung der Refraktion bei den verschiedenen Prozessen der Harzdarstellung zu verfolgen.

Man kennt eine Reihe verschiedener Konstruktionsarten des Refraktometers, wie sie die Praxis verlangt. Ausgehend vom Abbéschen Refraktometer und dem Wollny'schen Milchfettrefraktometer sind am bekanntesten das Pulfrich'sche Refraktometer für die Bestimmung der Brechung und Dispersion durchsichtiger, flüssiger

---

[2]) Bereits von Novâk und Čech wurde die Verfolgung des Harzbildungsvorganges mittels des Refraktometers neben der Bestimmung der Viskosität und Bromzahl vorgeschlagen. Doch sind aus der genannten Veröffentlichung irgendwelche Anhaltspunkte über die Zusammenhänge zwischen der zur Härtung gelangenen flüssigen Harzmasse und den Eigenschaften der Endprodukte nicht zu entnehmen.

Industrial and Engin. Chem. Band 20, Seite 800.

und fester Körper, selbst bei höheren Temperaturen, das Eintauchrefraktometer zur Untersuchung von biologischen Flüssigkeiten wie Blutseren, dann Milch, Bier, Malz, überhaupt zur Kontrolle aller Lösungen von Säuren, Basen, Salzen, Alkaloiden usw. zur Prüfung auf Reinheit oder Konzentration. Besonders unentbehrlich ist diese Meßmethode in der Zuckerindustrie, wo sich verschiedene Bauarten zur Verwendung auf dem Rübenfeld und in der Fabrik einbürgerten. In diesen Fabriken werden die Instrumente oft in die Wandung der Gefäße, in denen die zu untersuchende Lösung siedet, eingebaut, so daß die Probeentnahme vollkommen wegfällt. Dann die Bestimmung des Gehaltes an Öl in Leinsaat und Leinkuchenmehl usw. Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um darzulegen, wie wertvoll das Refraktometer in Betrieben zur augenblicklichen Kontrolle von Stoffen ist, deren Beschaffenheit sonst nur durch zeitraubende und kostspielige Analysen festgestellt werden konnte.

Für die Zwecke der Kunstharzchemie kommt das Abbé'sche Refraktometer in Betracht, das auf einem Teilkreis nach einer einzigen Einstellung sofort den Brechungsquotienten n D selbst anzeigt und einen Meßbereich von n D = 1,3 bis n D = 1,7 umfaßt. Dieser Bereich genügt vollkommen, da bei Einsetzen der Kondensation n D meist bereits einen Wert von 1,38 hat, und die Entwässerung bei n D = 1,55—1,60 ihr Ende erreicht. Die Prismen des Instruments werden durch einen kontinuierlichen Wasserstrom mit bestimmter Temperatur erwärmt. Als zweckmäßige Temperatur wurde 60° gewählt. Zur Reinigung der Prismenflächen von der Harzmasse ist eine Mischung von Äther und Aceton geeignet.

Die Kondensation nimmt man in einem Glasrundkolben vor, der durch Glasschliff mit einem Rückflußkühler verbunden ist. Gummistopfen und Korke werden durch die warmen Dämpfe des Gemisches stark angegriffen und verfärben dann das Harz. Durch einen Tubus können die Reaktionskomponenten mit Hilfe eines Rührwerks in dauernder, inniger Durchmischung gehalten werden, ein zweiter Tubus dient zur Probeentnahme. Diese Anordnung der Apparatur gestattet auch, bei besonders empfindlichen Versuchen einen kontinuierlichen Gasstrom von Kohlensäure, Wasserstoff usw. durch das Gemisch zu leiten, so daß die ganze Reaktion in einer bestimmten Gasatmosphäre vor sich geht.

Im folgenden soll nun an Hand einiger Beispiele ausgeführt werden, wie sich die refraktometrische Kontrolle der Kunstharzdarstellung bei den verschiedensten Aufgaben anwenden läßt. Es sollte zum Beispiel festgestellt werden, ob die Phthalsäure von be-

sonderem Einfluß auf die Opaleszenz der Endprodukte ist. Zu diesem Zwecke wurden bei einigen Versuchen wechselnde Mengen Phthalsäure bei sonst gleichen Versuchsbedingungen zugesetzt. Ein Vergleich der Endprodukte war dann ausschlaggebend. Da es aber hier gerade auf den Entwässerungsgrad ankommt, der den Harzen erst das mehr oder weniger durchsichtige Aussehen verleiht, so mußte ein Anhaltspunkt gefunden werden, der die Gewähr dafür bietet, daß bei allen Versuchen die Entwässerung bis zu dem gleichen Stadium vorgetrieben wird. Dies konnte erst durch die Beobachtung des bei der Entwässerung steigenden Brechungsexponenten erreicht werden. Der Wert dieser Methode für den Betrieb ist offensichtlich. Während man bisher prüfte, ob das Harz schon so weit entwässert war, daß es zwischen den Fingern Fäden zog, kann durch die Benutzung des Refraktometers der Entwässerungsgrad genau bestimmt und bei späteren Versuchen nach dem gleichen Verfahren der gleiche Punkt und damit das gleiche Endprodukt mit großer Genauigkeit wiedererreicht werden.

Die Brechungswerte des oben erwähnten Versuchs sind in der Tabelle von Versuch 5 Teil III, Seite 44, angegeben.

Bei einer weiteren Versuchsreihe soll ein rein weißes Harz nach irgendeinem bekanntem Verfahren dargestellt werden. Nach dem bereits erwähnten E. P. 267 901 wurden Reaktionen angesetzt, und während des Verlaufs derselben in bestimmten Intervallen mit einer Pipette ein Tropfen des Gemisches auf das Prisma des Refraktometers, dessen Temperatur konstant 60° ist, gebracht. Bei Siedebeginn (nach 5') wurde Alkali zugegeben.

Versuch 1:

Zeit	n_D (60)	Zeit	n_D (60°)
0′	1,4075	55′	1,417
5′	1,409	60′	1,418
10′	1,3835	65′	1,4175
15′	1,407	70′	1,4175
20′	1,4095	75′	1,417
25′	1,413	80′	1,419
30′	1,4125	85′	1,4195
35′	1,4125	90′	1,4195
40′	1,416	95′	1,4205
45′	1,4145	100′	1,423
50′	1,4165		

Nun wurde die Kondensation unterbrochen, angesäuert und im Vakuum bis n D = 1,552 entwässert. Das Harz ist weiß und elastisch.

Versuch 2:

Zeit	n_D (60°)	Zeit	n_D (60°)
0′	1,4055	40′	1,413
5′	1,4065	45′	1,413
10′	1,4075	50′	1,414
15′	1,4075	55′	1,414
20′	1,404	60′	1,414
25′	1,4065	65′	1,4145
30′	1,4105	70′	1,4165
35′	1,414	75′	1,4195

Vakuumdestillation bis $n_D = 1{,}554$. Das Harz ist gelb, nicht genügend kondensiert.

Versuch 3:

Zeit	n_D (60°)	Zeit	n_D (60°)
0′	1,404	40	1,4125
10′	1,4050	50	1,414
20′	1,401	60	1,4155
30′	1,407	70	1,421

Vakuumdestillation bis $n_D = 1{,}549$. Harz ist gelb

Versuch 4:

Zeit	n_D (60°)	Zeit	n_D (60°)
0′	1,408	35′	1,414
5′	1,4075	40′	1,414
10′	1,382	45′	1,418
15′	1,391	50′	1,421
20′	1,411	55′	1,423
25′	1,413	60′	1,425
30′	1,412		

Vakuumdestillation bis $n_D = 1{,}554$. Das Harz ist weiß.

Versuch 5:

Zeit	n_D (60°)	Zeit	n_D (60°)
0′	1,406	50′	1,416
10′	1,41	60′	1,419
20′	1,414	70′	1,419
30′	1,418	80′	1,42
40′	1,415	90′	1,422

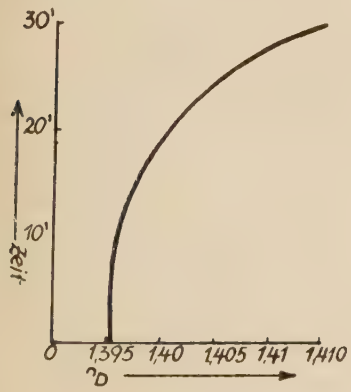
Vakuumdestillation bis $n_D = 1{,}556$. Das Harz ist weiß.

Die Versuche zeigen, daß man bei dem gegebenen Mischungsverhältnis der Ausgangsmaterialien mindestens bis n D = 1,422 kondensieren und die Vakuumdestillation bis mindestens n D = 1,55 fortsetzen muß, um ein weißes Harz zu erhalten. Die einzelnen Werte bei der Vakuumdestillation sind bis auf den Endwert der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen. Der Entwässerungsgrad kann auf die Farbe des Endproduktes in diesem Falle weniger eingewirkt haben, da durch die refraktometrische Kontrolle erreicht wurde, daß bei allen fünf Versuchen die Entwässerung gleichweit, nämlich bis durchschnittlich n D = 1,553 getrieben wurde. Genau auf die dritte Dezimalstelle läßt sich dieser Punkt nur schwer erreichen, da erstens die Harze in diesem Stadium schon sehr viskos sind, und zweitens der Polymerisationsprozeß nicht zu oft gestört werden soll, zumal mit der Probeentnahme immer ein Temperatursturz verbunden ist. Außerdem ist in diesen Tabellen hin und wieder unregelmäßiges Ansteigen der Werte zu erkennen, was damit zu erklären ist, daß es nicht immer gelingt, in dem stark schlierenden Gemisch eine Durchschnittsprobe zu erreichen.

Ferner kann man noch feststellen, daß bei der Alkalizugabe regelmäßig ein Fallen des nD-Wertes eintritt, was durch den Zutritt von neuer Flüssigkeit mit niedrigerer Brechung bedingt ist.

Was die Härtung anbetrifft, so betrug sie bei allen Versuchen 14 Stunden bei einer Badtemperatur von 80°.

Es liegt auf der Hand, daß diese Zahlen auch gestatten, Rückschlüsse auf den vorschriftsmäßigen Verlauf der Reaktionen zu ziehen. Schwankungen der Temperaturen z. B. müssen den Kurven, die diese Zahlen im Koordinatensystem geben, verschiedenartiges Aussehen geben. Einige Versuche, die nach dem gleichen Verfahren und in derselben Apparatur vorgenommen wurden, mögen dies beweisen.

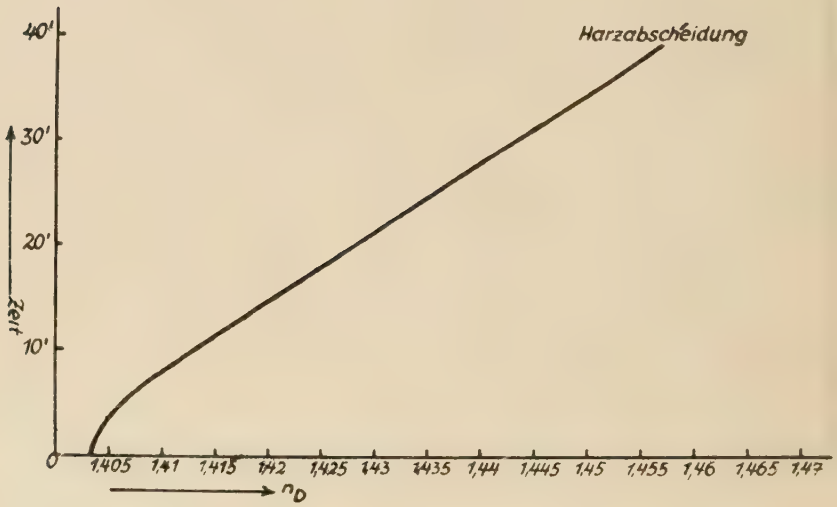


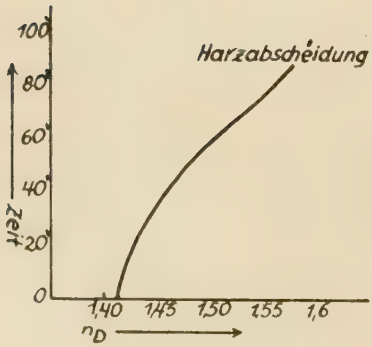
Versuch 6:

Zeit:	n_D (60°)
0'	1,3955
10'	1,396
20'	1,40
30'	1,4155

Versuch 7:

Zeit	n_D (60°)	Zeit	n_D (60°)
0'	1,403	30'	1,443
10'	1,4135	40'	1,458
20'	1,4275	50'	1,4655





Versuch 8:

Zeit	n_D (60°)
0'	1,4135
20'	1 427
40'	1,4615
60'	1,515
80'	1,56
100'	1,595

Die drei Versuche sind zwar nach dem gleichen Verfahren durchgeführt worden, aber bei verschiedener Reaktionsdauer. Diese hängt natürlich ab von der Menge der von außen zugeführten Wärme. So ist in Versuch 6 langsam erhitzt worden, nach 30' wird erst der Wert n D = 1,415 erreicht. In Versuch 7 dagegen hat n D nach 30' bereits den Wert von fast 1,44, die Harzabscheidung erfolgt nach 41' bei n D = 1,459 und bei Versuch 8 nach 100' bei n D = 1,6. Es ist offensichtlich, daß Unregelmäßigkeiten während des Arbeitsprozeßes in der Kurve deutlich sichtbar werden müssen, z. B. Temperaturschwankungen. Die Proben müssen nach dem Entnehmen aus dem Reaktionsgemisch schnell auf das Prisma gebracht werden, da sonst die Probe unnötig zweimal die Temperatur ändern muß und Messungsfehler unvermeidlich sind.

Die Kurven zeigen also einen stetigen Anstieg, der nach der Herzabscheidung zu einem Maximum führt.

Genau ebenso kann der zweite Arbeitsprozeß, die Entwässerung, während der hauptsächlich die Polymerisation vorherrscht, refraktometrisch kontrolliert werden. Das Reaktionsgemisch wird in einem Rundkolben auf schwach siedendem Wasserbad der Vakuumdestillation unterworfen, die zwecks Probeentnahme öfters unterbrochen werden muß. Mit zunehmender Entwässerung wird das Harz immer viskoser, bis es nur noch eben in Formen gefüllt werden kann. Dann ist allerdings die Messung des Brechungsquotienten mit Schwierigkeiten verbunden. Wie schon betont, bleibt ein weitgehendst entwässertes Harz nach dem Härten durchscheinend oder sogar klar durchsichtig.

Im folgenden Versuch wurde nach ziemlich fortgeschrittener Entwässerung nach jeweiliger Messung der Refraktion eine Probe des Reaktionsgemisches für sich gehärtet. Der Versuch wurde nach der Vorschrift des E. P. 290 963, Beispiel 1, angestellt.

Versuch 9:

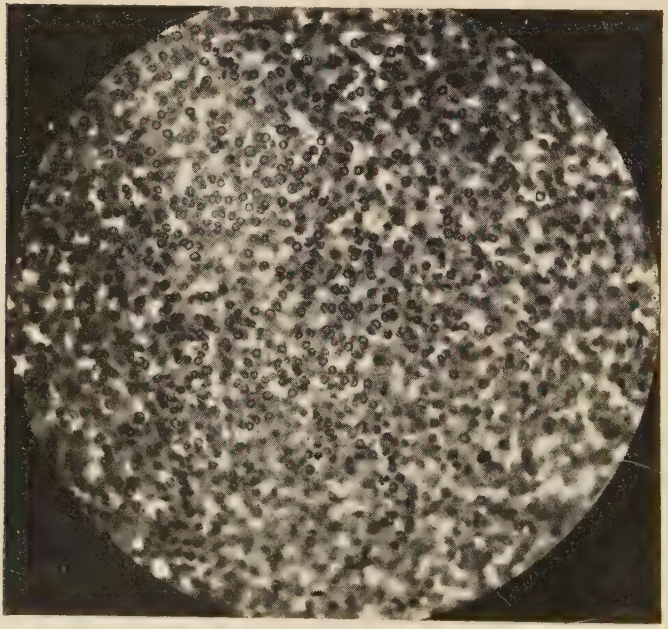
Probe	n_D (60')	Aussehen des Endproduktes
a	1,50	gelblich
b	1,515	„
c	1,518	„
d	1,521	fast weiß
e	1,5275	weiß
f	1,5305	„
g	1,541	opaleszierend
h	1,569	durchscheinend
i	1,59	klar durchsichtig

Die Tabelle zeigt, daß mit steigender Refraktion die Harze nach dem Härten immer heller, dann ganz weiß, schließlich durchscheinend und klar durchsichtig werden.

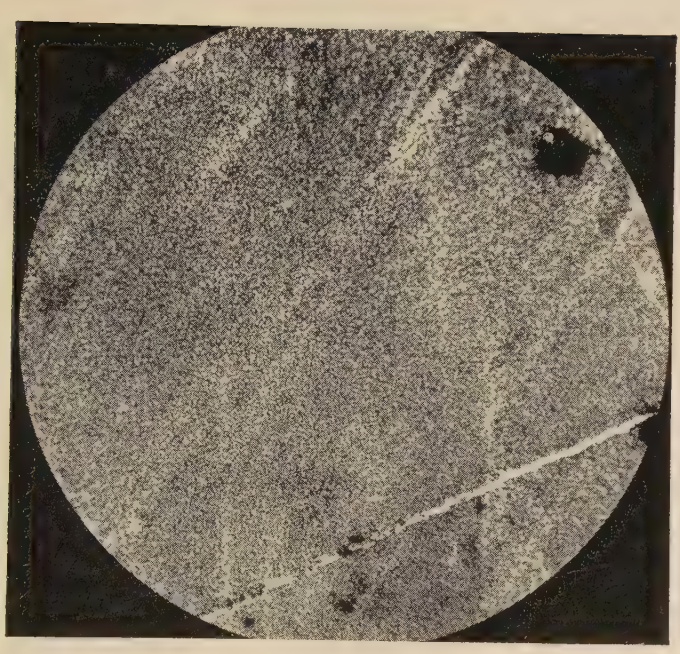
Noch deutlicher wird dies im nächsten Versuch, in dem Brechung, Aussehen des Endproduktes und die Größe der kolloidalen Wassertröpfchen an Hand von Mikrophotogrammen verglichen wurden (ein Teilstrich des Mikrometers entspricht 10 μ).

Versuch 10:

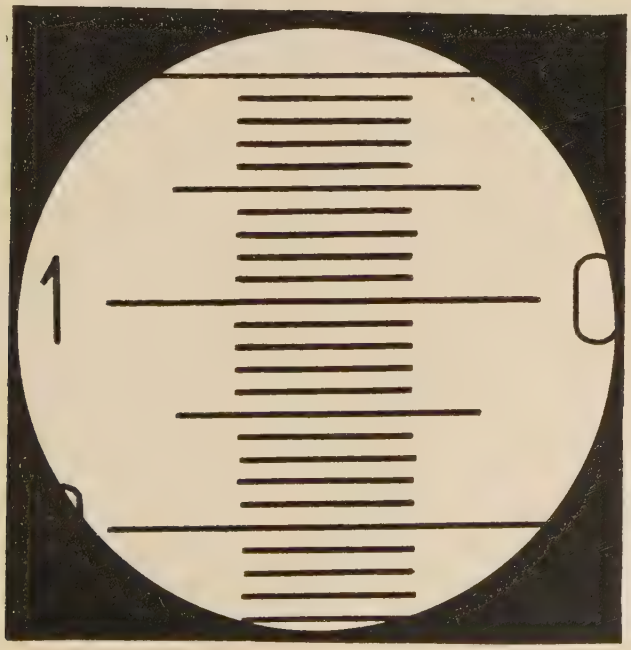
Probe	n_D (60°)	Aussehen des Harzes	Teilchengröße
a	1,541	weiß	2 — 5 μ
b	1,554	„	unter 0,5 μ
c	1,571	opaleszierend	„
d	1,593	durchscheinend	„
e	1,597	„	



Probe a Vergrößerung 300fach



Probe b
Vergrößerung
300fach



Mikrometer

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die dauernde Beobachtung der Lichtbrechung während des Kondensationsprozesses und während der Entwässerung einen Ueberblick über den ordnungsgemäßen Verlauf der Reaktionen gestattet und die Erzielung gleichartiger Endprodukte gewährleistet.

III. Teil.

Veränderung des Entwässerungsgrades, der Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe und Anwendung verschiedener Säuren zur Neutralisation.

Die refraktometrische Untersuchung gibt die Möglichkeit, den Harzbildungsprozeß in jeder einzelnen Arbeitsphase zu kontrollieren und reproduzierbar zu gestalten. Es erschien hiernach eine reizvolle Aufgabe auf Grund vergleichender Versuche, die wesentlichen Arbeitsbedingungen für die Erzielung von Kondensationsprodukten definierten Endzustandes zu entwickeln. Es sollen Harze dargestellt werden von weißgetrübtem oder durchsichtigem Aussehen, und es war die Frage zu beantworten, ob das Aussehen der gehärteten Endprodukte in ursächlichem Zusammenhang mit den gewählten Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe steht, wie dies von vielen Seiten behauptet wird, oder ob die eingangs entwickelte Anschauung, daß das Aussehen des Härtungsproduktes lediglich eine Funktion des Entwässerungsgrades des zur Härtung gelangenden Harzes ist, allgemeine Gültigkeit hat. Es war weiterhin die Frage zu untersuchen, ob durch die Verwendung bestimmter Säuren bei der Neutralisation des alkalischen Harzgemisches ein besonderer, die Transparenz der Endprodukte erhöhender Effekt beobachtet werden kann. Von den letztgenannten Stoffen interessieren vor allem Benzoesäure, Phthalsäure und Milchsäure. Zusätze wie Glycerin, Glykol und anderer organischer Lösungsmittel, die mit dem Harz eine homogene Masse bilden und der Kondensationslösung vor oder während der Destillation zum Zwecke der weitgehenden Wasserentfernung zugesetzt werden, sollen hier nicht zum Vergleich herangezogen werden. Nach der eingangs entwickelten Anschauung ist die Trübung in erster Linie auf eine geeignete Abstimmung der Vorkondensation mit starkem Alkali und der nachfolgenden Entwässerung zurückzuführen. Ist die gegebene Anschauung richtig, wie dieses für Harze die aus 1 Mol Phenol und 2,5 Mol Formaldehyd dargestellt wurden, bereits sichergestellt ist, so wird man auch bei Harzen, bei denen nur etwa 1,2 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Phenol angewandt werden, bei geeigneter Arbeitsweise ebenfalls zu weißgetrübten Produkten gelangen können.

Der strukturelle Feinbau des so erhaltenen Fertigmaterials, wie er bei der mikroskopischen Untersuchung sich zu erkennen gibt, muß dann die gleichen charakteristischen Merkmale aufweisen, wie die bereits beschriebenen Produkte, die durch Kondensation von 1 Mol Phenol mit 2,5 Mol Formaldehyd erhalten wurden. Gleichzeitig wurde die Frage geprüft, wieweit den obengenannten Säuren ein Einfluß auf die Erzielung klar durchsichtiger Produkte zuzuschreiben ist.

A) Phenol zu Formaldehyd gleich 1 : 1

Versuch 1:

Abstufung der Teilchengröße durch Veränderung des Entwässerungsgrades.

Es wurden

200 g Phenol,
200 g Formaldehyd, 30%ig,
4 g Natriumkarbonat, wasserfrei,

2 Stunden im gelinden Sieden gehalten. Die Menge des Endproduktes betrug 395 g. Die Masse wurde geteilt:

Teil I. Benzoesäure:

195 g der alkalisch kondensierten Lösung wurden mit 6 g Benzoesäure angesäuert und dann im Vakuum entwässert. Der Fortgang der Entwässerung ist durch Wägung kontrolliert worden, und die in bestimmten Zeitabschnitten entnommenen Proben sind mit a—c bezeichnet. Ein Maß für den Entwässerungsgrad der jeweils entnommenen Proben bildet die Ausbeute an gußfähigem Harz, die auf die Menge des angewandten Phenols bezogen ist.

Teil II. Phthalsäure:

Um den spezifischen Einfluß der Phthalsäure auf derartig alkalisch kondensierte Produkte kennen zu lernen, wurden die bei obigem Versuch verbliebenen 200 g alkalische Harzlösung mit einer der angewandten Menge Benzoesäure äquivalenten Menge von 4,07 g Phthalsäure angesäuert und unter den gleichen Bedingungen wie vorher entwässert. Die erhaltenen Proben sind mit d—f bezeichnet.

Bei beiden Teilen waren sämtliche Proben beim Einfüllen in die Formen klar durchsichtig und blieben auch nach dem Erkalten klar, mit der Ausnahme der Probe f, bei der kurz nach dem Einbringen in die Form eine Ausscheidung von festen Flocken (Natriumphthalat) stattfand. Die Härtung erfolgte für alle Proben gleichzeitig.

Einen Überblick über das Versuchsergebnis bringt die nachstehende Zusammenstellung. Neben der Ausbeute an gußfähigem Harz und dem Brechungsindex der zur Härtung gelangenden Pro-

ben werden Angaben gemacht über das Aussehen des gehärteten Harzes und die Teilchengröße der eingeschlossenen Flüssigkeitstropfen.

Die mikroskopischen Bilder der Proben A1a und d, auf deren Wiedergabe verzichtet wurde, sind in allen Einzelheiten außerordentlich ähnlich. Die mit Benzoesäure bei 145 % Harzausbeute erhaltene Probe A1b liefert unter den gegebenen Verhältnissen kein chrakteristisches Bild, da die trübenden Teilchen bereits zu klein sind, während die entsprechende Probe A1a, die unter Anwendung von Phthalsäure mit 143 % Harzausbeute erhalten wurde, noch trübende Flüssigkeitströpfchen von 3—7 μ Durchmesser aufweist.

Probe	n_D (20°)	Harzausbeute	Aussehen	Teilchengröße
Augangsprodukt 395 g	1,5035			
			Benzoesäure 6 g	
A1a	1,552	162%	weiß getrübt	10—20 μ
A1b	1,582	145%	„ „	0.5 μ und kleiner
A1c	1,604	134%	klar durchsichtig	nicht erkennbar
			Phthalsäure 4,07 g	
A1d	1,565	155%	weiß getrübt	10—20 μ
A1e	1,584	143%	„ „	3— 7 μ
A1f	1,604	133%	durchscheinend inhomogen, Ausscheidung fester Flocken	—

Der Versuch zeigt, daß

1. bei gegebener alkalischer Kondensation der äußere Charakter wie auch der innere Feinbau der gehärteten Produkte lediglich eine Funktion des Entwässerungsgrades ist;

2. bei gegebener alkalischer Kondensation der Phthalsäure, bzw. ihrer Alkalisalze, gegenüber anderen aromatischen Säuren, z. B. Benzoesäure, ein die Durchsichtigkeit der Endprodukte verbessernder Einfluß nicht zugeschrieben werden kann.

Versuch 2:

Verkürzung der Dauer der alkalischen Kondensation.

200 g Phenol, krist.,
200 g Formaldehyd, 30%ig,
4 g Natriumkarbonat, wasserfrei,

wurden eine Stunde lang unter Rückfluß alkalisch kondensiert und hierauf die Masse in 2 gleiche Teile geteilt.

Die eine Hälfte ist mit 6 g Benzoesäure, die andere mit der äquivalenten Menge, also 4,07 g Phthalsäure angesäuert worden.

Die sich anschließende Härtung erfolgte für beide Teile unter strenger Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen und ist in der bei Versuch 1 geschilderten Weise durchgeführt worden, ebenso die Härtung der Proben.

Während der Entwässerungsperiode blieben die Harze lange Zeit dünnflüssig, erst bei sehr stark fortgeschrittener Entwässerung erlangten sie die für härtbare Harze erforderliche Viskosität.

Der mit Benzoesäure neutralisierte Teil lieferte nach bestimmten Zeitabschnitten die Proben A2a, b, c, der mit Phthalsäure angesäuerte Teil die entsprechenden Proben A2d, e, f.

Probe	Harz-ausbeute	n_D (20°)
A2a	138%	1,597
A2b	135%	1,6002
A2c	133%	—
A2d	137%	1,593
A2e	135%	1,599
A2f	133%	—

Die mit Benzoesäure übersäuerten Proben a—c waren beim Einfüllen in die Formen klar; a und b lieferten nach der Härtung klar durchsichtige Produkte; Probe c schied im Verlauf der Härtung einige Flocken ab (Natriumbenzoat), die sich zu Boden setzten, so daß auch bei dieser Probe neben einer inhomogenen Bodenschicht ein klares Härtungsprodukt resultierte.

Von den mit Phthalsäure übersäuerten Proben war nur die Probe d beim Einfüllen in die Formen klar, während die weiter entwässerten e und f durch ausgeschiedene, feste Bestandteile (Natriumphthalat) inhomogen getrübt waren. Diese Trübung nahm im Verlauf der Härtung zu und trat auch bei Probe d ein. Überlagert wurde die durch feste Stoffe hervorgerufene, inhomogene Trübung, — die festen Teilchen sanken größtenteils zu Boden — von einer die ganze Masse gleichmäßig durchsetzenden homogenen Trübung durch ausgeschiedene Flüssigkeitströpfchen, die in der Probe A2f noch einen Durchmesser von 0,5—2 μ aufweisen. Die Mikroaufnahme der Probe A2f, die von einem Dünnschnitt aus dem oberen Teil der Probe gewonnen wurde, zeigte in der ziemlich homogenen Grundmasse noch deutlich die einzelnen Tröpfchen.

Aus Versuch 2 geht hervor:

1. daß bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen eine Abschwächung der alkalischen Kondensation in obigem Versuch durch Verkürzung der Kondensationsdauer herbeigeführt wurde — Zugabe geringer Alkalimengen wirkt in dem gleichen Sinne —, zwangsläufig die Gewinnung klarer Produkte begünstigt;

2. daß Phthalsäure für die Erzielung transparenter Harze nach dem hier angewendeten Verfahren nicht geeignet ist.

Versuch 3:

Verlängerung der Dauer der alkalischen Kondensation.

Es wurden analog zu Versuch 1 und 2 zwei Parallelversuche in den gleichen Mengenverhältnissen wie dort angesetzt und bis zur beginnenden Harzabscheidung 4 Stunden lang unter Rückfluß alkalisch kondensiert.

Die Probe A3a wurde mit Benzoesäure, die Probe A3b mit der äquivalenten Menge Phthalsäure angesäuert. Nach dem Ansäuern fiel in beiden Fällen ein sehr zähes, rein weiß getrübtes Harz aus, welches auch im Vakuum nicht entwässert werden konnte, ohne fest zu werden. Es wurde daher erkalten gelassen und das überstehende Wasser abgegossen. So blieben bei Probe A3a 178 % und bei der Probe A3b 174% Harz zurück, das ohne weitere Wässerung zur Härtung kam. Beide Proben waren nach erfolgter Härtung weiß

Die mikroskopischen Bilder, die bei der Probe A3a eine Tröpfchengröße von 20—60 µ, bei der Probe A3b eine Größe von 20—100 µ erkennen ließen, waren sehr ähnlich und erklärten zwanglos die schlechten mechanischen Eigenschaften dieser beiden Proben.

Versuch 3 zeigt:

1. daß weitgehende Kondensation mit anorganischen Basen hoher Dissoziationskonstante nach dem Ansäuern mit organischen Säuern mittlerer Dissoziationskonstante zwar hohe Harzausbeuten bedingt, aber leicht zu Produkten führt, die nach der Härtung Flüssigkeitstropfen von erheblichem Ausmaß einschließen, die eine geringe mechanische Festigkeit der Fertigprodukte bedingen;

2. daß für den Trübungsgrad des gehärteten Harzproduktes in erster Linie die Art und Dauer der alkalischen Kondensation ausschlaggebend ist in Verbindung mit der nachfolgenden Entwässerung im neutralen oder sauren Medium.

B) Phenol zu Formaldehyd gleich 1 : 2,5

Die vorhergehenden Versuche wurden wiederholt mit der Abänderung, daß auf 1 Mol Phenol 2,5 Mol Formaldehyd zur Anwendung kamen.

200 g Phenol, krist.,
600 g Formaldehyd, 30%ig,
46,4 g 2n Kalilauge

erhitzte man ¾ Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden.

Von dem Reaktionsprodukt wurden Proben von je 170 g Gewicht in verschiedene Kolben eingewogen und nach Zusatz der bei den einzelnen Versuchen angegebenen Säuremengen, die einander äquivalent sind, unter Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen der Entwässerung im Vakuum unterworfen.

Auf Zusatz von Säure, die in alkoholischer Lösung zugegeben wurde, trat in allen Fällen Harzabscheidung ein, erst bei weitgehender Entwässerung wurde die Masse wieder klar, ein Befund, der mit den Angaben des E. P. 290 963, Beispiel 1, in Übereinstimmung steht.

Beim Einfüllen in die Formen waren sämtliche Proben klar durchsichtig; eine Ausscheidung von festen Bestandteilen im Verlauf der Härtung konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden tabellarischen Übersicht zusammengestellt. Neben Angaben über das äußere Aussehen der Proben, der Teilchengröße der trübenden Flüssigkeitseinschlüsse und dem Brechungsindex findet sich die für die Be-

Probe	n_D (20°)	Harzausbeute	Aussehen	Teilchengröße
			2,3 g Phthalsäure	
B1a	1,526	210%	weiß getrübt	5 —10 µ
B1b	1,549	175%	„ „	0,5— 1 µ
B1c	1,562	155 %	opak durchscheinend	nicht bestimmbar
			3,4 g Benzoesäure	
B2a	1,536	210%	weiß getrübt	5—10 µ
B2b	1,554	180%	weiß durchsch.	kleiner als 0,3 µ
B2c	1,573	170%	klar durchsicht.	keine
B2d	1,592	162%	„ „	„
			3 g Milchsäure 80%ig	
B3a	1,545	200%	weiß getrübt	3—6 µ
B3b	1,549	195%	„ „	1—3 µ
B3c	1,564	187%	„ „	0,5 µ und kleiner
B d	1,582	175%	fast durchsicht.	nicht bestimmbar
B3e	—	160%	klar durchsicht.	keine
			3 g Salicylsäure	
B4a	1,530	200%	weiß getrübt	5—10 µ
B4b	1,545	185%	„ „	0,5 µ und kleiner
B4c	1,564	175%	stark durchsch.	nicht bestimmbar
B4d	1,577	160%	klar durchsicht.	keine

urteilung der einzelnen Säuren im vorliegenden Zusammenhang wichtige Angabe über die erzielte Harzausbeute, die, wie bei den vorhergehenden Versuchen, auf Phenol bezogen ist.

Als Versuchsergebnis kann man feststellen,

1. daß bei gegebener alkalischer Kondensation der Trübungsgrad gehärteter Kunstharze in erster Linie vom Entwässerungsgrad der neutralisierten Resolmasse abhängig ist, dagegen weitgehend unabhängig von den angewandten Mengenverhältnissen des Ausgangsstoffe und den zur Neutralisation benutzten Säuren;

2. daß Phthalsäure zur Erzielung klarer Harze wenig geeignet ist.

Aus den hergestellten Mikroaufnahmen ging hervor, daß ein wesentlicher Unterschied im Feinbau der nach den beiden Arbeitsweisen erhaltenen Harze nicht besteht.

Versuch 5:

Um die Frage noch eingehender zu prüfen, ob gerade Phthalsäure sich besonders gut für den genannten Zweck eignet, wurden eine Reihe Kondensationen mit wechselnden Mengen Phthalsäure angestellt.

Zu 100 Gewt. Phenol, krist.,
und 300 Gewt. Formaldehyd 30%ig,
werden 23,2 Gewt. 2 n Kalilauge

zugesetzt. Nach der Kondensation werden zur Neutralisation dieser 23,2 Gewt. 2 n Kalilauge 5,8 Gewt. Phthalsäure in alkoholischer Lösung verlangt. Die stöchiometrisch erforderliche Menge beträgt zwar nur 3,75 Gewt., aber es wird dann im sauren Medium entwässert.

Weiterhin wurden den einzelnen Kondensationen steigende Mengen Phthalsäure bis zum Doppelten der oben genannten Menge von 5,8 Gewt. also 11,16 Gewt. zugesetzt und auch einer Probe die stöchiometrisch ausreichende Menge von 3,75 Gewt. Die Entwässerung der einzelnen Proben ist refraktometrisch kontrolliert worden, um den Entwässerungsgrad bei den einzelnen Proben anzugleichen. Durch Vorversuche wurde der Brechungsindex von 1,596 als geeigneter Entwässerungsgrad ermittelt.

Es muß noch bemerkt werden, daß die im Lauf der alkalischen Kondensation gelb werdenden Proben auf Zusatz von Phthalsäure wieder farblos werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Refraktionswerte und das Aussehen der gehärteten Produkte neben der angewandten Menge Phthalsäure angegeben.

Probe	Menge Phthalsäure	n_D (20°)	Aussehen
B5a	5,8 Gewt.	1,592	klar durchsichtig
B5b	3,75 „	1 598	„ „
B5c	7,25 „	1,585	„ „
B5d	8,7 „	1,589	
B5e	10,15 „	1,586	Ausflockungen
B5f	11,16 „	1,588	

Aus der Tabelle geht hervor:

1. daß schon die zur Neutralisation der Kalilauge ausreichende Menge Phthalsäure genügt, um ein klar durchsichtiges Produkt zu erzielen, und daß ein Überschuß von Phthalsäure Ausflockungen, wahrscheinlich von phthalsauren Salzen veranlaßt;

2. daß Phthalsäure hier nur zur Neutralisation dient und keine Eignung zur Erzielung besonders durchsichtiger Harze verrät.

Dazu kommt, daß bei größeren Mengen Phthalsäure die Entwässerung und die Härtung erheblich mehr Zeit beanspruchen.

Faßt man die Ergebnisse der bisherigen Versuche unter A und B zusammen, so ergibt sich,

1. daß die Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten ohne wesentlichen Einfluß auf das äußere Aussehen und den inneren Feinbau der gehärteten Kondensationsprodukte sind. Die Erzielung klarer oder getrübter Harze ist vielmehr eine Funktion der genau aufeinander abgestimmten Phasen der Vorkondensation und Entwässerung, unabhängig von den Mol-Verhältnissen von Phenol und Formaldehyd.

2. Ein bestimmter aufhellender Effekt durch Erzeugung oder Zusatz von Alkalisalzen aliphatischer oder aromatischer Säuren in der Harzlösung ist bei der angewandten Arbeitsweise nicht zu erkennen. Insbesondere gilt dies für einen Zusatz von Phthalsäure, der nach einem E. P. 290 963 eine besondere wasserbindende Eigenschaft zugesprochen wird.

In Vervollständigung der bisherigen Angaben sollen noch einige weitere Versuche gebracht werden, bei denen weitere Kondensationsprodukte wechselnder Zusammensetzung zur Untersuchung kamen. Erstreckten sich die vorstehenden Versuche auf molekulare Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe Phenol und Formaldehyd von 1 : 1,2 und 1 : 2,8 — welche ungefähr die untere und obere Grenze der für die Kunstharzkondensation überhaupt möglichen Mischungsverhältnisse darstellen —, so war zu erwarten, daß bei anderen zwi-

schen diesen Extremen liegenden Mischungsverhältnissen ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten obwalten. Diese Erwartung fand durch den praktischen Versuch ihre vollkommene Bestätigung.

In Anlehnung an die vorbeschriebenen Arbeitsweisen werden Phenol- und Formaldehyd-Kondensationsprodukte hergestellt, bei denen man von einem molekularen Mengenverhältnis von Phenol zu Formaldehyd wie 10 : 15,7, 10 : 17 und 10 : 20 ausging. Auch hier sind von den gehärteten Endprodukten Dünnschliffe angefertigt und mikroskopisch ausgewertet worden. Die visuellen Befunde wurden durch Mikroaufnahmen erhärtet, die wie bei den früheren Versuchen einheitlich bei 300facher Vergrößerung erhalten worden waren.

C) Phenol zu Formaldehyd gleich 10 : 15,7

Eine aus

300 g Phenol, krist.,

375 g Formaldehyd, 30%ig und

6 g Natriumkarbonat, wasserfrei,

nach 1¾ Stunden langem, gelinden Sieden, erhaltene alkalische Kondensationslösung hatte das Gewicht von 675 g; je ein Drittel hiervon wurde mit äquivalenten Mengen Benzoesäure, Phthalsäure und Milchsäure angesäuert und im Vakuum entwässert.

Probe	n_D (20°)	Harzausbeute	Aussehen	Teilchengröße
			6 g Benzoesäure	
C1a	1,580	160%	weiß getrübt	0,5 µ und kleiner
C1b	1,588	154%	weiß schwach durchsch.	nicht bestimmb.
C1c	1,602	147%	fast klar durchsichtig	—
C1d	1,611	143%	klar durchsichtig	—
			4,07 g Phthalsäure	
C2a	1,564	166%	weiß getrübt	10—15 µ
C2b	1,592	152%	„ „	2— 5 µ
C2c	1,603	143%	weiß, schwach durchsch.	nicht bestimmb.
C2d	1,611	137%	fast klar*)	—
			6 g Milchsäure 80%ig	
C3a	1,575	160%	weiß getrübt	6 —12 µ
C3b	1,586	153%	„ „	4 — 6 µ
C3c	1,600	147%	„ „	1 — 3 µ
C3d	1,605	145%	„ „	0,5— 2,5 µ

*) Ausscheidung von Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid.

D) Phenol zu Formaldehyd gleich 10 : 17

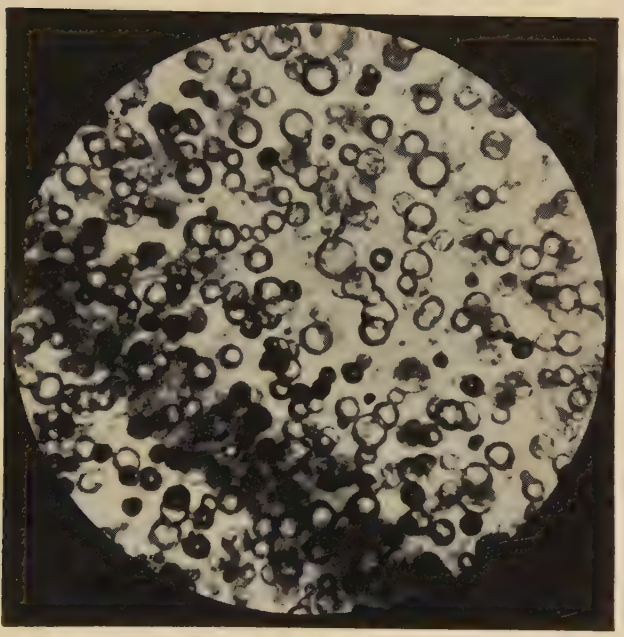
Die aus

300 g Phenol,
410 g Formaldehyd, 40%ig, und
6 g Natriumkarbonat, wasserfrei,

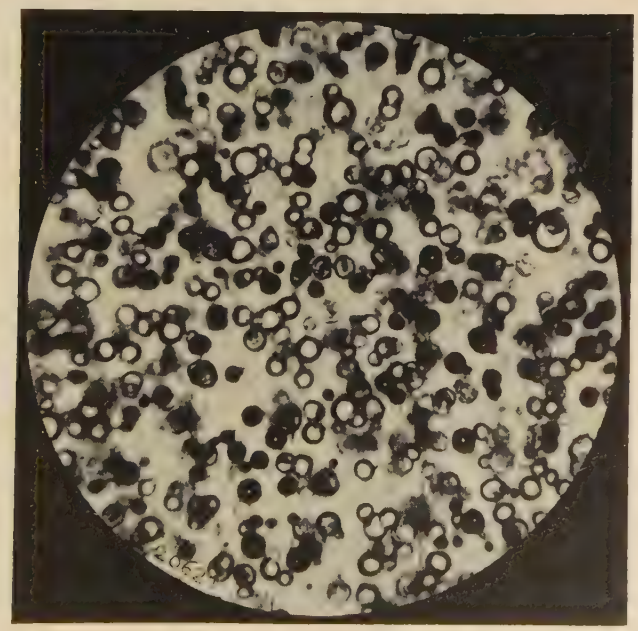
nach 2 Stunden langem, gelinden Sieden am Rückflußkühler resultierende klare Menge Harz wog 724 g, die man nach Teilung in drei gleiche Teile wie in Abschnitt C weiterbehandelte.

Probe	n_D (20°)	Harzausbeute	Aussehen	Teilchengröße
			6 g Benzoesäure	
D1a	1,555	181%	weiß getrübt	16—20 µ
D1b	1,561	173%	„ „	10—15 µ
D1c	1,572	165%	„ „	0,7 µ und kleiner
D1d	1,582	159%	„ „	kleiner als 0,3 µ
			4,07 g Phthalsäure	
D2a	—	167%	weiß getrübt	8—16 µ
D2b	1,571	156%	„ „	8—10 µ
D2c	1,589	148%	„ „	2— 5 µ
D2d	1,608	137%	schwach durchsch.	nicht bestimmbar
			6 g Milchsäure 80%ig	
D3a	—	181%	weiß getrübt	8—16 µ
D3b	—	172%	„ „	6—12 µ
D3c	1,582	163%	„ „	4— 7 µ
D3d	1,592	156%	„ „	2— 5 µ
D3e	1,608	149%	„ „	0,6 µ und kleiner

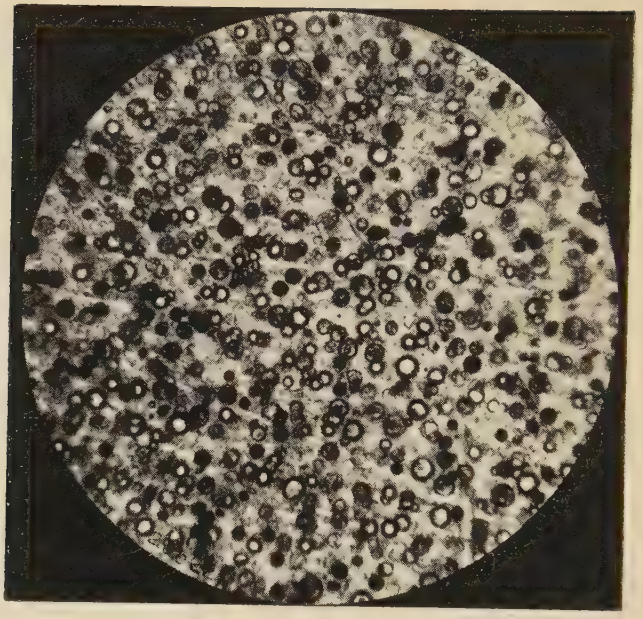
Es folgen auf den folgenden Seiten als Beispiel für weiß getrübte Harze mit gleichmäßiger Abstufung der Teilchengröße die Mikrophotogramme der Proben D3a, b, c und d.



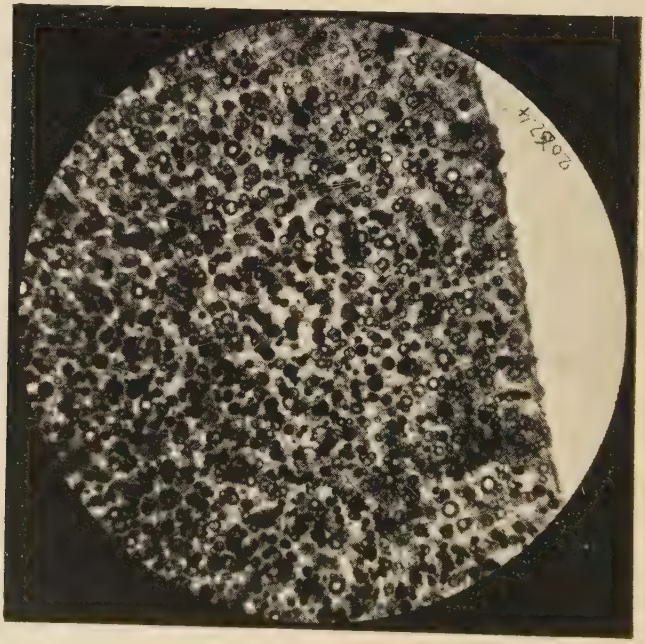
D3a
Vergrößerung 300fach
Teilchengröße 8-16 µ



D3b
Vergrößerung 300fach
Teilchengröße 6-12 µ



D3c
Vergrößerung 300fach
Teilchengröße 4–7 μ



D3d
Vergrößerung 300fach
Teilchengröße 2–5 μ

E) Phenol und Formaldehyd gleich 10 : 20

300 g Phenol,
480 g Formaldehyd, 40%ig,
6 g Natriumkarbonat, wasserfrei,

wurden 1½ Stunden lang am Rückflußkühler im schwachen Sieden erhalten. Die resultierende Harzlösung im Gewicht von 806 g ist wie beiden Abschnitten C und D in drei gleiche Teile geteilt und weiter behandelt worden.

Probe	n_D (20°)	Harz-ausbeute	Aussehen	Teilchengröße
			6 g Benzoesäure	
E1a	1,569	180%	weiß getrübt	1 — 3 µ
E1b	1,582	173%	„ „	kleiner als 0,5 µ
E1c	1,594	165%	fast klar durchs.	nicht bestimmbar
E1d	1,607	159%	klar durchsichtig	—
			4,07 g Phthalsäure	
E2a	1,566	181%	weiß getrübt	6 — 8 µ
E2b	1,583	170%	„ „	2 — 5 µ
E2c	1,595	164%	„ „	kleiner als 0,5
E2d	1,605	160%	durchscheinend	nicht besimmbar
E2e	1,613	148%	trüb durchsichtig	—
			6 g Milchsäure 85%ig	
E3a	1,578	174%	weiß getrübt	4 — 7 µ
E3b	1,580	169%	„ „	2 — 5 µ
E3c	1,592	163%	„ „	1 — 3 µ
E3d	1,606	158%	„ „	0,5 µ und kleiner
E3e	1,613	152%	durchscheinend	nicht bestimmbar

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

1. Durch die refraktometrische Kontrolle des Kondensations- und Entwässerungsvorganges bei der Kunstharzdarstellung ist die Möglichkeit gegeben, beide Arbeitsphasen in gut reproduzierbarer Weise sich abspielen zu lassen. Damit ist die Vorbedingung für die technische Darstellung stets gleichmäßiger Endprodukte geschaffen.

2. Es wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen getrübte oder klare Harze gewonnen werden können.

a) Weitgehende Kondensation mit anorganischen Basen hoher Dissoziationskonstante bedingt nach dem Ansäuern der so erhaltenen Harze mit organischen Säuren mittlerer Dissoziationskonstante hohe Harzausbeuten, führt aber zu Produkten, die nach der Härtung Flüssigkeitstropfen von erheblichem Ausmaße einschließen, die eine geringere mechanische Festigkeit der Fertigprodukte bedingten.

b) Größere Mengen von Alkalisalzen organischer Säuren wie Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäure, Milchsäure üben nach den angestellten Versuchen keinen oder nur einen unwesentlichen wasserbindenden Einfluß aus, da sie im fertig gehärteten Harz nur im beschränkten Maß löslich sind.

Ausschlaggebend für den Trübungsgrad des fertigen Harzproduktes ist nur die Art und Dauer der alkalischen Kondensation in Verbindung mit der nachfolgenden Entwässerung im neutralen oder sauren Medium.

IV. Teil.

Versuche zur kontinuierlichen Darstellung von Kunstharzen.

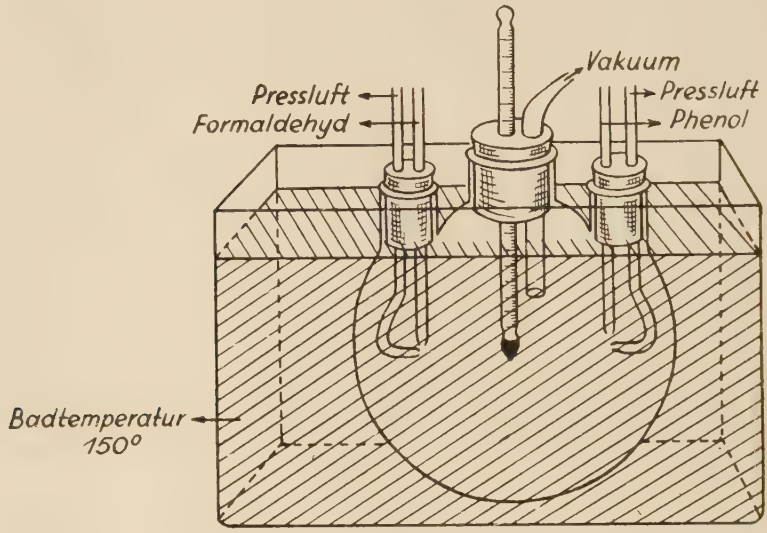
Die Kunstharzfabrikation benötigt für die verschiedenen zeitraubenden Arbeitsphasen, wie Harzkochung, Entwässerung und Härtung eine Reihe von Apparaturen, die infolge der Empfindlichkeit des Phenols aus besonderem Material (z. B. Nickel) hergestellt werden müssen und kostspielig sind. Daher ist das Bestreben verständlich, die Harzbereitung kontinuierlich zu gestalten. Zunächst versuchte man, Formaldehyd als Gas unter Druck auf Phenole einwirken zu lassen oder ein Gemisch der Komponenten unter gleichzeitiger Anwendung von Hitze und Druck in einem geschlossenen System zur Reaktion zu bringen. Letztgemeinter Gedanke lag einigen Versuchen der vorliegenden Arbeit über ein kontinuierliches Arbeitsverfahren zugrunde.

Phenol und Formaldehyd sollten durch Düsen in einen erhitzten Reaktionsraum gesprüht werden und dort in feiner Verteilung in Nebelform aufeinander einwirken. Das Reaktionsprodukt in Gestalt eines flüssigen Harzes sollte sich unten ansammeln, um zum Zwecke der Härtung von Zeit zu Zeit abgelassen zu werden. Damit wären die Phasen der Kondensation und Polymerisation zusammengefaßt. Allerdings kommt hierbei zum Zweck der Entwässerung nur die Anwendung eines Vakuums in Frage.

Die Anordnung der ersten Versuchsapparatur ist aus Figur 1 ersichtlich.

Als Reaktionsraum diente ein größerer Glasrundkolben mit drei Tuben. Durch den Stopfen des mittleren Tubus gingen ein Thermometer und die Vakuumleitung, durch die Stopfen der anderen Tuben je zwei Röhrchen. Beide Röhrchen standen im Reaktionsraum mit ihren Öffnungen zueinander im rechten Winkel, so daß ein Preßluftstrom aus dem einen Röhrchen das in dem anderen befindliche Phenol bezw. Formaldehyd mit sich riß und versprühte.

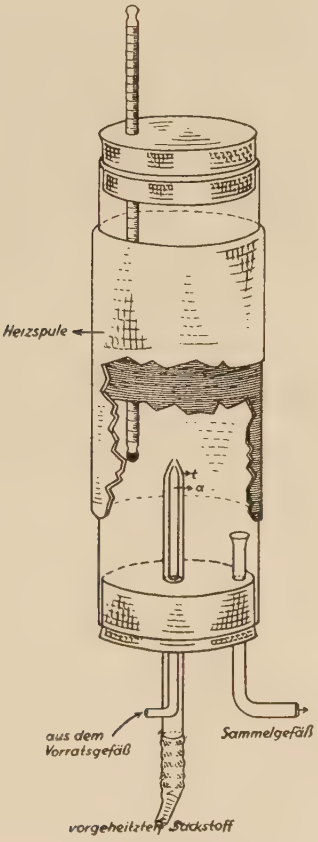
Der Kolben befand sich in einem Bad von 150°. Der Versuch scheiterte an der Schwierigkeit, mit den zur Verfügung stehenden Mitteln, eine Laboratoriumsapparatur zu schaffen, bei der die Dimensionen der Düsen mit den Druckregulierungsmöglichkeiten und der Größe des Reaktionsraumes in Einklang zu bringen waren.



Figur 1

Die Apparatur erfuhr infolgedessen eine Reihe von Veränderungen und hatte schließlich das in Figur 2 dargestellte Aussehen. Als Reaktionsraum wurde ein stehender Zylinder gewählt, der durch einen elektrischen Heizmantel konstant auf 150° gehalten wurde. Die Temperatur war durch ein von oben luftdicht eingeführtes Thermometer kontrollierbar. Statt zweier Düsen wurden die Komponenten jetzt aus einem gemeinsamen Vorratsgefäß, in das sie laufend im richtigen Verhältnis eingetragen werden konnten, durch eine Düse versprüht, die, von unten weit in den Zylinder hineinragend, luftdicht eingeführt war. Die Düse selbst hatte die in der Figur angedeutete Form, wobei a als Leitung für das Reaktionsgemisch diente. Da in der Preßluft immer etwas Feuchtigkeit ist, wurde, um der Empfindlichkeit des Phenols Rechnung zu tragen, auf 150° vorgeheizter Stick-

stoff unter starkem Druck eingepreßt. Das Reaktionsgemisch im Vorratsgefäß enthielt als Kondensationsmittel 3% Natronlauge, bezogen auf die angewandte Menge Phenol. Zweckmäßig sorgt man für einen Ueberschuß Phenol zur Erzielung eines Novolaks, um Verstopfungen in den warmen Leitungen durch frühzeitige Härtung zu vermeiden. Es gelang auf diese Weise, ein flüssiges Harz herzustellen, das sich bei 80° härten ließ und ein opak-durchscheinendes, ziemlich elastisches Produkt darstellte.



Ein im Prinzip ähnliches Verfahren ist der Bakelite Corp. im Jahre 1928 in USA. unter Am. P. 1 660 403 geschützt worden, mit dem Unterschied, daß das unter Druck stehende Reaktionsgemisch in

einer in einem Öltank befindlichen Heizschlange kondensiert werden soll und dann erst durch eine Zerstäuberdüse in eine Vakuumskammer zerstäubt wird, wo sich das eingedampfte Harz nach Entfernung des Wassers und der anderen flüchtigen Bestandteile durch das Vakuum am Boden ansammelt.

Das Ergebnis meiner Versuche ermutigt zu weiteren Arbeiten, die Harzbereitung konstinuierlich durchzuführen und damit wirtschaftlich zu machen.

V. Teil.

Ersatz von Formaldehyd und Phenol bei der Kunstharzbereitung durch strukturähnliche Stoffe.

Von den zur Kondensation mit Formaldehyd benutzten Phenolen besitzt das m-Kresol zu Aldehyden eine hohe Affinität, zeigt die größte Neigung zur Bildung härtbarer Harze und weist daher auch die größte Reaktionsgeschwindigkeit auf. Dann folgt die Karbolsäure. Die beiden anderen Kresole kondensieren zwar auch gut mit Formaldehyd, lassen sich aber abgesehen von der längeren Reaktionsdauer besser zu Novolaken als zu härtbaren Harzen verarbeiten.

Was die Preisfrage anbetrifft, so wird man meistens auf die billigeren Kresole in Form von technischen Kresolgemischen zurückgreifen, wenn nicht besonders helle, lichtechte Produkte erzielt werden sollen. In solchen Fällen wird das teuere, aber rein weiß kristallisierte Phenol benutzt, das durch verschiedene Destillations- und Reinigungsprozesse aus dem „Mittelöl" des Steinkohlenteers gewonnen wird. Daneben kann auch das auf synthetischem Wege durch Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Ätznatron oder durch Hydrolyse von Chlorbenzol oder Chlortoluol herstellbare Phenol benutzt werden. Auf jeden Fall ist eine stetige Kontrolle der Ausgangsmaterialien unerläßlich, da die Kresolgemische im Prozentgehalt schwanken und die Karbolsäuren nicht ganz rein sein können. Abweichungen haben große Unterschiede im Aussehen und in den Eigenschaften der Endprodukten zur Folge.

Es wurde bereits im 1. Teil dieser Arbeit bei der Reinigung des Phenols darauf hingewiesen, daß zwischen dem handelsüblichen, aus dem Teer gewonnenen, und dem synthetischen Phenol hinsichtlich der leichten Zerfließbarkeit und der Rotfärbung kein Unterschied besteht; trotzdem ist von Interesse, Parallelversuche mit beiden unter genau gleichen Bedingungen anzustellen.

Nach einem beliebigen, bekannten Verfahren wurden zur gleichen Zeit ein Teil mit synthetischem Phenol und ein Teil mit handelsüblichem Phenol, das den Bestimmungen des D. A. B. VI. genügte, auf einem Glyzerinbad von 60° C kondensiert. Diese Anordnung ga-

rantierte für beide Versuche dieselbe Temperatur, die naturgemäß als äußere Wärmezufuhr die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflußt.

Die Gemische wurden sich selbst überlassen und nach zwei Stunden die Refraktion gemessen:

Kontrolle durch Messung der Refraktion.

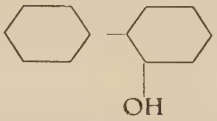
mit synthetischem Phenol		mit handelsüblichen Phenol
n_D (20°)	Zeit	n_D (20°)
1,411	Refraktion bei Beginn	1,409
1,4345	nach 2 Stunden	1,434
1,437	nach $2^1/_2$ Stunden angesäuert und im Vakuum destilliert	1,435
1,558		1,563
1,575		1,578
1,58		1,579
	Härtung in einem Bad von 80° C	

Die Härtedauer betrug bei beiden zirka 59 Stunden. Die Produkte sind in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften durchaus gleichwertig. Es ist also vom chemischen Standpunkt ein Unterschied zwischen den beiden Ausgangsstoffen weder im Verlauf des Arbeitsganges noch in den Endprodukten festzustellen.

Anstatt der einfachen Glieder der Phenole sind auch die höheren Homologen zur Kunstharzdarstellung herangezogen worden. Sie haben aber weniger Bedeutung, da ihre Eigenschaften, wie mangelnde Alkohollöslichkeit oder die dunklere Farbe ihre Verwendungsfähigkeit in der Praxis stark einschränken. Beim Naphthol kommt noch der höhere Preis hinzu. Von zunächst nur wissenschaftlichem Interesse sind Kondensationen, die mit mehrwertigen Phenolen wie Hydrochinon, Resorzin, Pyrogallol usw. bewerkstelligt worden sind. Es stellte sich dabei heraus, daß die zweite Hydroxylgruppe in m-Stellung die Reaktionsfähigkeit sehr erhöht. Weiter sind viele Derivate des Phenols zum Gebrauch vorgeschlagen worden, vor allem Äther und Ester.

Ersetzt man im Phenol die Hydroxylgruppe durch ein neues Molekül Phenol, so entsteht ein Phenylphenol, das zufolge seiner Konstitution in drei Isomeren auftritt. Das o-Phenylphenol hat einen

Schmelzpunkt von 56° und einen Siedepunkt von 275°. Es ist löslich in Ligroin und läßt sich aus Petroläther in Form von Nadeln umkristallisieren.



Diesen Stoff habe ich nach der Vorschrift des E. P. 267 901, Beispiel 1, erstmals an Stelle des Phenols in äquivalenter Menge mit Formaldehyd am Rückflußkühler gekocht, bis eine exotherme Reaktion eintrat. Nach deren Abklingen erfolgte auf Zusatz von doppeltnormaler Kalilauge und erneutem Kochen eine zweite Reaktion, nach welcher mit Monochloressigsäure angesäuert und das Wasser im Vakuum abgetrieben wurde. Der genaue Darstellungsverlauf zeigt von den bisher bekannten keine Abweichungen. Während des Destillationsvorganges nimmt die Viskosität stark zu, so daß das Gemisch am Ende der Entwässerung noch eben in Formen gegossen werden kann. Nach 36 Stunden Härtezeit in einem Bad von 80° C resultierte ein zunächst rein weißes, sprödes, aber an der Oberfläche rötlichgelb werdendes Harz. Das ungehärtete Harz ist im Alkohol löslich beim Kochen, scheidet sich beim Abkühlen wieder ab. In Essigsäureäthylester beim Kochen löslich.

In einer Reihe von Patenten werden anstelle der Aldehyde Ketone zur Umsetzung mit den Phenolen vorgeschlagen. Wird hierbei nach denselben Bedingungen gearbeitet wie bei der Herstellung der Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte, so bilden sich aus zwei Molekülen Phenol und einem Molekül Keton in salzsaurer Lösung kristalline Körper, die bei Verwendung von aliphatischen Ketonen

Dioxy — diaryl — dialkyl — Methane

bei Verwendung aromatischer Ketone

Dioxy — diaryl — diaryl — Methane

darstellen.

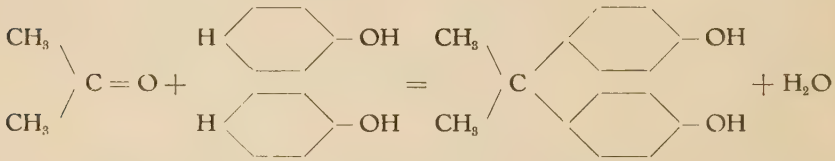
Auf diese Weise erhält man eine Reihe von Stoffen, die wieder als Ausgangsstoffe zu Kondensationen mit Aldehyden verwandt werden können. Ein besonderes Verfahren ist in dem DRP. 494 778[1]) geschützt worden, das die Behandlung dieser Zwischenprodukte „in alkalischer Lösung mit einer bedeutend größeren als der doppeltmolekularen Menge eines Aldehyds vorzugsweise 3—4 Mol Aldehyd auf ein

[1]) Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H. Amöneburg bei Biebrich am Rhein.

Mol Phenol-Keton-Zwischenprodukt, ohne äußere Wärmezufuhr oder unter schwachem Erwärmen, nicht wesentlich über 60°" vorsieht. Durch Ausfällen mit Säuren, Auswaschen und Trocknen gelangt man zu mehr oder weniger zähflüssigen Massen, die an der Luft allmählich in einen festen, unschmelzbaren und unlöslichen Zustand übergehen. In flüssigem Zustand sind sie mit Lösungsmitteln wie Alkohol, Aceton, Essigester, Äther, Amylalkohol, Glycerin und Alkalien mischbar und können dann, ohne sich zu verändern, aufbewahrt werden. Wird der Stoff durch Entfernen des Lösungsmittels frei, so wird er rasch fest.

Außer Phenol können reine Kresolgemische verwandt werden; sie geben keine kristallinen, sondern ölige Zwischenprodukte, die sich aber auch mit Aldehyden weiterkondensieren lassen.

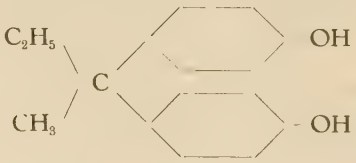
Läßt man Phenol und Aceton in Gegenwart von conc. Salzsäure einen Tag bei Temperaturen bis zu 80° stehen, so scheiden sich Kristalle vom Schmelzpunkt 151—153° ab, die das Dioxy — diphenyl — dimethyl — methan darstellen.



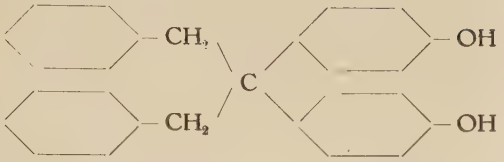
Dieser Stoff, in der molekularen Menge Alkali gelöst, wird mit vier Mol Formaldehyd (bezogen auf ein Mol Zwischenprodukt) mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure fällt eine ölige Masse aus, die sich nach Abheben des Wassers und Trocknen an der Luft isolieren läßt. Sie ist in oben genannten Lösungsmitteln löslich und läßt sich zu elastischen, harten Körpern härten. Wegen der leichten Brennbarkeit wird das Härten zweckmäßig in geschlossenen Formen vorgenommen.

Auf ähnliche Weise wird in dem Patent die Darstellung folgender Stoffe erläutert:

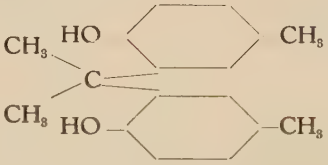
Dioxy — diphenyl — methyläthyl — methan F = 133—134°.



Dioxy — diphenyl — dibenzyl — methan



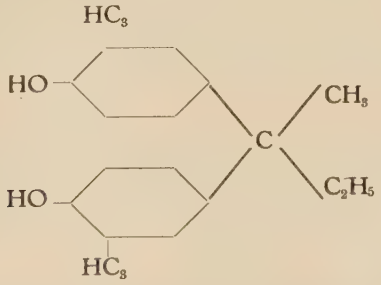
Kupplungsprodukt zwischen p-Kresol und Aceton, dem folgende Formel zukommen dürfte:



Ferner werden in der erwähnten Patentschrift die dazugehörenden Harze durch Kupplung mit Formaldehyd besprochen und die Behandlung des Dioxy — diphenyl — dimethyl — methans mit Acetaldehyd und Benzaldehyd.

In Anlehnung an diese Vorschrift wurden eine Reihe anderer, ähnlicher Zwischenprodukte und Harze dargestellt:

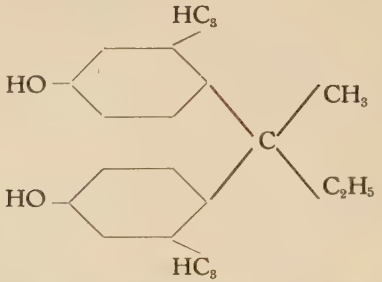
a) Aus o-Keton (bezogen von Merck, Darmstadt) und Methyl — Äthyl — Keton (Verein f. chem. Industrie, Fabrik Oerentrup) in Gegenwart von Salzsäure das 1,1' — Dioxy — 2,2' — dimethyl — diphenyl — methyläthyl — methan.



Der Stoff ließ sich nicht zur Kristallisation bringen. Das ölige Zwischenprodukt wurde daher in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und mit der vierfachen Menge Formaldehyd behandelt. Nach einigen Stunden konnte bereits mit verdünnter Salzsäure ein Harz ausgeschieden werden, das sich in Essigester löste und auch härtbar war.

Das Harz ist gelblich und etwas opak.

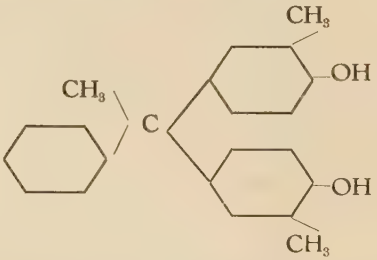
b) Analog zu a) wurde m-Kresol mit Methyl — Äthyl — Keton kondensiert. Das Zwischenprodukt, das ebenfalls nicht kristallin zu erhalten war, hat die Formel:



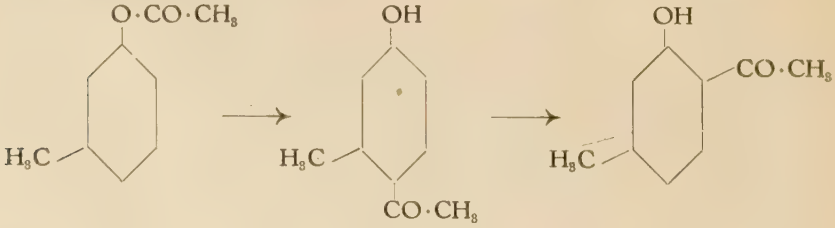
Das hieraus resultierende Harz ist gelblich, mit einem Stich ins Rötliche und ebenfalls etwas opak.

c) Mit p-Kresol und Methyl — Äthyl — Keton wurde ebenfalls nur ein öliges Zwischenprodukt erzielt, das mit Formaldehyd ein hellbraunes Harz bildete.

Kondensationen von Kresolen mit Acetophenon erforderten mehr als 5 Tage. Die Reaktionsprodukte sind ölig, ihre Struktur wird durch folgende Formel charakterisiert:

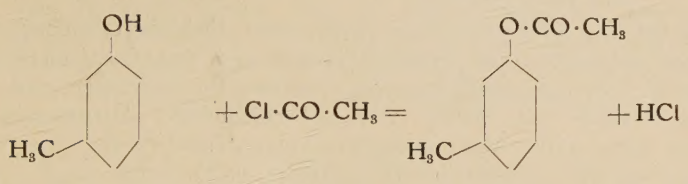


Schließlich stellte ich einige Versuche an, die durch die Fries'sche Umlagerung erhältlichen Phenolketone zur Herstellung von Harzen heranzuziehen. Ein Beispiel der Umlagerung nach Fries ist aus folgenden Formeln ersichtlich:



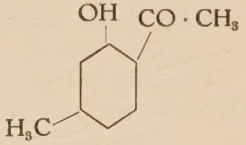
Um die para-Stellung für die Kondensation mit Formaldehyd freizuhalten, wurde nur Wert auf die Gewinnung eines o-Ketons gelegt. Die Bildung des letzteren bei Einwirkung von Aluminiumchlorid ist eine Frage der anzuwendenden Temperatur. Niedrige Temperaturen bis zu 25° liefern das p-Keton, Temperaturen von 160 bis 200° das o-Keton. Die Darstellung geht folgendermaßen vor sich:

Zunächst wird aus m-Kresol durch Acetylieren mit Acetylchlorid bei 135° auf dem Ölbad und nachfolgender Vakuumdestillation der Ester hergestellt:



m-Kresolacetat: $Kp_{760} = 212°$ $Kp_{13} = 98°$ eine farblose Flüssigkeit von schwach fettsäureartigem Geruch. Die Ketonbildung erfolgt nun bei „Verbacken“ [2]) von ein Mol Ester mit 1,2 Mol Aluminiumchlorid bei 160—200° auf dem Ölbad. Es ist dabei wichtig, daß das Gemenge — versehen mit einem Chlorcalciumrohr — sofort auf dem Ölbad die nötige Temperatur erhält, da sich sonst p-Keton bildet, und die Ausbeute weit unter der erforderlichen bleibt. Unter heftiger Salzsäureentwicklung ist nach zirka 30 Minuten eine rotbraune, glasige Masse entstanden, die beim Abkühlen rissig wird. Das Produkt wird zunächst mit Eis und schwacher Salzsäure zerstört und erwärmt. Die bequemste Isolierung des Ketons aus dem Rohprodukt besteht in einer Wasserdampfdestillation, da das o-Keton im Gegensatz zum p-Keton mit Wasserdampf flüchtig ist. Ausäthern und anschließende Vakuumdestillation vollenden den Reinigungsprozeß.

o — Aceto — m — Kresol:
$C_6H_3 \cdot (OH) \cdot CO \cdot CH_3 \cdot CH_3$ in 1,2,5, Stellung.
$Kp_{31} = 121°$



Farblose Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid violette Färbung gibt. Der Ester zeigt keine Färbung. Ausbeute 78—83%.

Es werden mit diesem Stoff eine Reihe Kondensationen nach den üblichen Verfahren durchgeführt.

---

[2]) Nach Vorschrift von Rosemund u. Schnurr, Anm. 460, 56—98 (1928).

Als Apparatur diente ein Rundkolben, verbunden durch Glasschliff mit einem Rückflußkühler. Die Entwässerung erfolgte im Vakuum, und die Härtung in einem Ölbad mit einer konstanten Temperatur von 65°.

Zuerst wurde mit saurem Katalysator kondensiert. Zur Verwendung kam eine nicht zu starke Säure und zwar 2n Oxalsäure.

1. 20 g o-Keton,
   60 g Formaldehyd (30%ig) und
   5 g 2n Oxalsäure

werden bis zum Einsetzen einer exothermen Reaktion erwärmt. Nach Abflauen derselben und Erkalten trennt sich das Gemisch in zwei Schichten, einer Abscheidung von harzigen Bestandteilen und einer Schicht Wasser mit Resten von unverbrauchten Ausgangsstoffen. Letztere wird durch Vakuumdestillation entfernt, wobei die Viskosität der harzigen Stoffe derart zunimmt, daß sie nur noch eben in eine Form (Reagenzglas) gegossen werden können. Härtedauer: zirka 4 Stunden.

Das Harz ist anfangs weiß, nach zwei Tagen goldgelb; etwas spröde und nicht ganz homogen.

2. Zur Erhöhung der Homogenität und Elastizität wurden
   Phthalsäurepolyglykolester,
   Weinsäurepolyglykolester und
   Glycerin

als Weichmachungsmittel zugesetzt.

   20 g o-Keton,
   60 g Formaldehyd (30%ig) und
   5 g 2n Oxalsäure

werden wie unter 1. zur Kondensation angesetzt und bei der Entwässerung 5% Phthalsäurepolyglykolester (bezogen auf die angewandte Menge Keton) zugesetzt.

Das Resultat ist ein goldgelbes, etwas sprödes Harz.

3. Dem gleichen Ansatz werden bei der Entwässerung 5% Weinsäurepolyglykolester zugesetzt.

Das Resultat ist wieder ein goldgelbes, etwas sprödes Harz.

Da die sauren Kondensationen nur spröde und im Aussehen wenig ansprechende Produkte lieferten, wurde nunmehr unter Verwendung von 2n Kalilauge alkalisch kondensiert.

4. 15 g o-Keton,
   45 g Formaldehyd (30%ig) und
   4 g 2n Kalilauge

werden wie oben kondensiert und bei der Vakuumdestillation 5% Phthalsäurepolyglykolester als Weichmachungsmittel zugesetzt. Es hinterbleibt ein sprödes, hellgrünes Harz von bedeutend besserer Homogenität.

5. Schließlich wurden dem gleichen Ansatz bei der Entwässerung außer 5% Phthalsäurepolyglykolester noch 15% Glycerin zugegeben. Die Härtung nahm infolgedessen zirka 4 Tage in Anspruch, es entsteht aber ein ganz homogenes, transparentes, hellgrünes Harz von großer Elastizität.

Die Versuche zeigen, daß das durch Fries'sche Umlagerung aus Phenolester erhältliche O-Keton mit Formaldehyd zu härtbaren Harzen kondensierbar ist. Sie sind bei alkalischer Kondensation unter Verwendung geeigneter Weichmachungsmittel transparent, homogen und elastisch.

Die vorstehenden Versuche bestätigen erneut, daß es sehr viele Verbindungen gibt, die zu Kunstharzen kondensiert werden können. Der Harzzustand ist eben eine Ausdrucksform hochmolekularer Stoffe, die sich häufig erzielen läßt. Aus wirtschaftlichen Gründen kommen aber von den in dieser Arbeit benützten Ausgangsmaterialien nur Formaldehyd und Phenol, für einige Sonderzwecke auch Kresole, in Frage. Für die Aufklärung der Vorgänge der Harzbildung ist aber die Heranziehung insbesondere solcher Harzbildner erwünscht, die leicht isolierbare und kristallisierende Zwischenprodukte liefern.

Die Anregungen zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann, dem ich an dieser Stelle für die mir stets erwiesene liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichen Dank sage.

Die Arbeit wurde ausgeführt im pharmazeutischen Institut der Universität Jena und nach der Berufung von Herrn Professor Kaufmann nach Münster im Institut für Pharmazie und chemische Technologie der Universität Münster in Westfalen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 28. Januar 1901 zu Duisburg als Sohn des Chemikers Dr. Jakob Eugen Tübben und seiner Ehefrau Marta, geb. Daber geboren. In Duisburg und in Langenberg (Rhld.) besuchte ich das Realgymnasium bis zur Reifeprüfung, die ich 1919 bestand. Anschließend daran war ich bis Dezember 1923 Zeitfreiwilliger und Reichswehrsoldat.

In den Jahren 1924 und 25 absolvierte ich eine kaufmännische Lehrzeit von 2 Jahren, wovon mir ein Vierteljahr geschenkt wurde. Danach begann ich in Bonn mein Chemiestudium, das ich nach dem ersten Verbandsexamen in Jena fortsetzte. Nach dem zweiten Verbandsexamen in Jena im Jahre 1930, arbeitete ich als Doktorand bei Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann, der 1931 nach Münster berufen wurde. Hier schloß ich im Jahre 1934 mein Studium ab.